

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE C.C. QUÍMICAS
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**PASIVADO DE LA HOJALATA
CON SALES DE CERIO:
UNA ALTERNATIVA A LAS
SALES DE CROMO
CONVENCIONALES**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
POR Nieves Mora Rubio**

Bajo la dirección de los Doctores:
José María Bastidas Rull
José Luis Polo Sanz
Madrid, 2003

ISBN: 84-669-1835-3

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**PASIVADO DE LA HOJALATA CON SALES DE
CERIO: UNA ALTERNATIVA A LAS SALES DE
CROMO CONVENCIONALES**

MEMORIA

que para alcanzar el Grado de Doctor en Ciencias Químicas, presenta

Nieves Mora Rubio

CENIM-Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC)
Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial (Univ. Castilla-La Mancha)
Madrid, 2003

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

**PASIVADO DE LA HOJALATA CON SALES DE
CERIO: UNA ALTERNATIVA A LAS SALES DE
CROMO CONVENCIONALES**

MEMORIA

que para alcanzar el Grado de Doctor en Ciencias Químicas, presenta

Nieves Mora Rubio

DIRECTORES

Dr. José María Bastidas Rull

CENIM-Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC)

Dr. José Luis Polo Sanz

Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial (Univ. Castilla-La Mancha)

Madrid, 2003

A Carlos y a Pablo

AGRADECIMIENTOS

Quiero aprovechar esta oportunidad para agradecer a todas aquellas personas sin las que esta Tesis no se hubiera podido llevar a cabo.

En primer lugar, quiero agradecer a mi director, el *Dr. José María Bastidas Rull*, por haberme dado la oportunidad de conocer el mundo de la investigación y de realizar la Tesis junto a él, por toda la dedicación y preocupación que ha puesto en esta Memoria y en mi formación en los últimos años. Siempre ha sido para mí un ejemplo de vocación y trabajo constante. También quiero agradecer a mi otro director, el *Dr. José Luis Polo Sanz*, todo el tiempo dedicado a esta Tesis, gracias por tu disponibilidad y acogida desde que te conocí.

Gracias a mi tutora la *Dra. María Concepción Merino Casals*, por las facilidades dadas y el interés que ha mostrado para que esta Tesis llegase a buen puerto y al *Dr. Francisco Javier Pérez Trujillo* por sus sabios consejos.

En especial quiero agradecer al *Dr. Emilio Cano* toda la ayuda prestada. Muchas gracias por tu paciencia y disponibilidad.

Gracias al director del *CENIM*, el *Dr. Manuel Morcillo*, y al *Departamento de Ingeniería de Materiales. Degradación y Durabilidad*, desde su director a todos los investigadores, a *M^a Fe* y *Juani*, por su ayuda y facilidades prestadas, además de por sentirme tan acogida desde el primer día que llegué al departamento. Al *Dr. Joaquín Simancas* por la obtención de los datos de XPS.

No me puedo olvidar de todos mis compañeros con los que he compartido estos últimos años: *María, Cristina, Violeta, Dani, Belén, Juan, M^a Luz, Kong, Lilia, Juani, Juan Carlos, Enrique, Miguel Ángel, Carmen, Alicia, Patricia, Alejandro, Conceta ...* muchas gracias por vuestro cariño y confianza, ya os echo de menos.

También quiero agradecer al *Dr. Ramón Catalá*, la *Dra. Norma de Cristofaro*, la *Dra. Elisabete Almeida* y *José Manuel Puente* todas las sugerencias y ayuda aportada a lo largo de la realización de esta Tesis.

Dejo para el final unos agradecimientos muy especiales; a mis padres, por todo lo que me han enseñado, por comprenderme, escucharme, respetarme y apoyarme, sin

ellos esta Tesis no se hubiera terminado. A mi hermana *Lorena*, aún en la distancia te siento muy cerca cada día, gracias por tu cariño. A mi otro "hermano" *Vidal* por seguir compartiendo nuestras ilusiones.

Gracias a *Carlos*, creo que es muy difícil agradecerte con palabras todo lo que me apoyas y me animas. Muchas gracias por confiar en mí y esperarme, creo que ha merecido la pena. Y a *Pablo*, que ha sido mi alegría y mi compañía estos diez meses que lleva de vida, sin ti, estos últimos meses habrían sido mucho más duros. Gracias por recordarme lo que de verdad es importante en la vida.

Por último, se quiere agradecer a la *Comisión de la Comunidades Europeas* por la financiación del Proyecto Número 7210-PB/193, a la *Empresa Aceralia, SA*, del *Grupo Arcelor*, por el suministro de la hojalata utilizada, y a la *Empresa Crown Cork España, SA*, por el barnizado de la hojalata.

RESUMEN

Se han estudiado muestras de hojalata con y sin barniz de nueve tipos diferentes: hojalata sin pasivar, hojalata pasivada con cromo (hojalata tipo A y hojalata tipo B) en una línea industrial de la *Empresa Aceralia, SA*, hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio (25 y 50 °C), y hojalata pasivada con nitrato de cerio utilizando 2-butoxietanol como disolvente. Las hojalatas pasivadas con nitrato de cerio se pasivaron en el laboratorio. La hojalata sin pasivar, la hojalata A y la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio se estudiaron, también, barnizadas utilizando una resina (epoxifenólica), frecuentemente utilizada en la industria conservera. El barnizado se aplicó en una línea industrial de la *Empresa Crown Cork España, SA*.

Se han utilizado tres métodos experimentales para la determinación de la cantidad de cromo existente en la hojalata pasivada con cromo: culombimetría, colorimetría y mediante espectrofotometría de absorción atómica (AAS). El cromo se cuantificó en forma de cromo total (CrT), cromo metálico (CrM) y óxido de cromo (CrO_x).

Se han utilizado técnicas electroquímicas de corriente continua y alterna. También se ha determinado la velocidad de corrosión gravimétricamente. El electrolito soporte utilizado ha sido una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura.

Se ha realizado un estudio, basado en el modelo de *Mott-Schottky*, para determinar las propiedades físico-químicas (tipo de semiconductor) de los óxidos de estaño, cromo y cerio presentes en la superficie de la hojalata sometida al tratamiento de pasivación.

La consistencia de los datos de impedancia se ha estudiado calculando las relaciones de *Kramers-Kronig*.

Se llevaron a cabo estudios de la morfología de las capas pasivas y de la composición química mediante SEM y EDX, completándose con medidas XPS para estudiar la composición de las capas superficiales formadas sobre los distintos materiales.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	GENERALIDADES	3
1.2	FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE POLARIZACIÓN	8
1.3	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)	11
1.4	TRATAMIENTO DE PASIVACIÓN DE LA HOJALATA	12
1.4.1	MECANISMO DE PASIVACIÓN	13
1.5	CAPAS DE CONVERSIÓN CONTENIENDO CROMATOS	14
1.5.1	MECANISMO DE INHIBICIÓN DE LOS CROMATOS	14
1.6	TOXICIDAD DE LOS CROMATOS	16
1.7	ALTERNATIVAS AL EMPLEO DE CROMATOS	20
1.7.1	MOLIBDATOS	20
1.7.2	FOSFATOS	21
1.7.3	SILANOS	21
1.7.4	CAPAS DE CONVERSIÓN CON SOLUCIONES CONTENIENDO CATIONES CROMO (III) O ALUMINIO (III)	22
1.7.5	CAPAS DE CONVERSIÓN CONTENIENDO LANTÁNIDOS	22
2	OBJETIVOS	25
3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	29
3.1	MATERIALES	31
3.1.1	TRATAMIENTO DE PASIVADO CON SALES DE CROMO	32
3.2	DETERMINACIÓN DEL CROMO EN LA CAPA DE PASIVADO DE LA HOJALATA	34
3.2.1	MÉTODO CULOMBIMÉTRICO PARA DETERMINAR EL CROMO TOTAL	34

3.2.2 MÉTODO CULOMBIMÉTRICO PARA DETERMINAR EL CROMO METÁLICO Y LOS ÓXIDOS DE CROMO	35
3.2.3 MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA DETERMINAR EL CROMO TOTAL UTILIZANDO LA DIFENILCARBAZIDA	37
3.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	41
3.3 MEDIDAS DE ÓXIDO DE ESTAÑO EN LA HOJALATA SIN PASIVAR	41
3.4 PASIVADO DE LA HOJALATA UTILIZANDO NITRATO DE CERIO	42
3.5 ESPESOR DE LA CAPA DE CERIO	42
3.6 ELECTRÓLITO	43
3.7 MÉTODO GRAVIMÉTRICO	43
3.8 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	44
3.8.1 CURVAS GALVANOSTÁTICAS	45
3.8.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN ANÓDICA	45
3.8.3 CURVAS DE POLARIZACIÓN CATÓDICA	47
3.9 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	47
3.10 MEDIDA DE LAS PROPIEDADES DE ESTADO SÓLIDO	48
3.11 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	49
3.12 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ENERGÍAS DISPERSIVAS DE RAYOS X (EDX)	52
3.13 ADHERENCIA DEL BARNIZ	53
4 RESULTADOS EXPERIMENTALES	55
4.1 HOJALATA SIN PASIVAR	57
4.1.1 CURVA DE POLARIZACIÓN DE LA HOJALATA SIN PASIVAR	57
4.1.2 VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE LA HOJALATA SIN PASIVAR DETERMINADA GRAVIMÉTRICAMENTE	58

4.1.3	MEDIDAS DE IMPEDANCIA DE LA HOJALATA SIN PASIVAR	59
4.1.4	MEDIDAS DE XPS DE LA HOJALATA SIN PASIVAR	63
4.1.5	MEDIDAS DE SEM Y EDX DE LA HOJALATA SIN PASIVAR	68
4.2	HOJALATA SIN PASIVAR Y BARNIZADA	70
4.2.1	MEDIDAS DE XPS DE LA HOJALATA SIN PASIVAR BARNIZADA Y SOMETIDA AL ENSAYO DE ADHERENCIA	70
4.3	HOJALATA UTILIZADA EN LA FABRICACIÓN DE ENVASES DE DOS PIEZAS (HOJALATA A) PASIVADA CON SALES DE CROMO	74
4.3.1	DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CROMO EN LA CAPA PASIVA DE LA HOJALATA DE DOS PIEZAS (HOJALATA A)	74
4.3.2	CURVA DE POLARIZACIÓN DE LA HOJALATA A	75
4.3.3	VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE LA HOJALATA A DETERMINADA GRAVIMÉTRICAMENTE	76
4.3.4	MEDIDAS DE IMPEDANCIA DE LA HOJALATA A	77
4.3.5	MEDIDAS DE XPS DE LA HOJALATA A	86
4.3.6	MEDIDAS DE SEM Y EDX DE LA HOJALATA A	91
4.4	HOJALATA UTILIZADA EN LA FABRICACIÓN DE ENVASES DE DOS PIEZAS (HOJALATA A) PASIVADA CON SALES DE CROMO Y BARNIZADA	94
4.4.1	MEDIDAS DE XPS DE LA HOJALATA A BARNIZADA Y SOMETIDA AL ENSAYO DE ADHERENCIA	94
4.5	HOJALATA UTILIZADA EN LA FABRICACIÓN DE ENVASES DE TRES PIEZAS (HOJALATA B) PASIVADA CON SALES DE CROMO	97
4.5.1	DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CROMO EN LA CAPA PASIVA DE LA HOJALATA DE TRES PIEZAS (HOJALATA B)	97
4.5.2	CURVA DE POLARIZACIÓN DE LA HOJALATA B	97

4.5.3	MEDIDAS DE IMPEDANCIA DE LA HOJALATA B	98
4.5.4	MEDIDAS DE XPS DE LA HOJALATA B	99
4.5.5	MEDIDAS DE SEM Y DE EDX DE LA HOJALATA B	105
4.6	HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN DE NITRATO DE CERIO UTILIZANDO AGUA COMO DISOLVENTE, TEMPERATURA 25 °C Y TIEMPO DE PASIVADO 30 SEGUNDOS	108
4.6.1	ESPESOR DE LA CAPA PASIVA FORMADA SOBRE LA HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO	108
4.6.2	CURVA DE REDUCCIÓN CATÓDICA DE LA HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO	108
4.6.3	CURVA DE POLARIZACIÓN DE LA HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO	110
4.6.4	VELOCIDAD DE CORROSIÓN DETERMINADA GRAVIMÉTRICAMENTE DE LA HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO	111
4.6.5	MEDIDAS DE IMPEDANCIA DE LA HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO	112
4.6.6	MEDIDAS DE XPS DE LA HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO	117
4.6.7	MEDIDAS DE SEM Y EDX DE LA HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO	125
4.7	HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN DE NITRATO DE CERIO UTILIZANDO AGUA DESTILADA COMO DISOLVENTE, TEMPERATURA 25 °C, TIEMPO DE PASIVADO 30 SEGUNDOS Y BARNIZADA	128
4.7.1	MEDIDAS DE IMPEDANCIA DE LA HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO Y BARNIZADA	128

4.8	HOJALATA PASIVADA UTILIZANDO SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO Y AGUA DESTILADA COMO DISOLVENTE, TEMPERATURA 50 °C Y TIEMPO DE PASIVADO 10 SEGUNDOS	129
4.8.1	MEDIDAS DE IMPEDANCIA DE LA HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO 50 °C DE TEMPERATURA Y DURANTE 10 SEGUNDOS	129
4.9	HOJALATA PASIVADA CON NITRATO DE CERIO Y 2-BUTOXIETANOL COMO DISOLVENTE	131
4.9.1	CURVA DE POLARIZACIÓN DE LA HOJALATA PASIVADA CON NITRATO DE CERIO Y 2-BUTOXIETANOL	132
4.9.2	CURVA DE REDUCCIÓN CATÓDICA DE LA HOJALATA PASIVADA CON NITRATO DE CERIO Y 2-BUTOXIETANOL	133
4.9.3	MEDIDAS DE IMPEDANCIA DE LA HOJALATA PASIVADA CON NITRATO DE CERIO Y 2-BUTOXIETANOL	134
4.9.4	MEDIDAS DE XPS DE HOJALATA PASIVADA CON NITRATO DE CERIO Y 2-BUTOXIETANOL	142
5	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	149
5.1	HOJALATA SIN PASIVAR	151
5.1.1	MEDIDAS DE CORRIENTE CONTINUA Y PÉRDIDA DE PESO	151
5.1.2	MEDIDAS DE IMPEDANCIA	152
5.1.3	MEDIDAS DE CAPACIDAD, MODELO DE MOTT-SCHOTTKY (MS)	160
5.1.4	MEDIDAS DE XPS	171
5.1.5	MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	174
5.2	HOJALATA SIN PASIVAR Y BARNIZADA	175
5.2.1	MEDIDAS DE XPS	175

5.3	HOJALATA UTILIZADA EN LA FABRICACIÓN DE ENVASES DE DOS PIEZAS (HOJALATA A) PASIVADA CON SALES DE CROMO	177
5.3.1	CONTENIDO DE CROMO	177
5.3.2	MEDIDAS DE CORRIENTE CONTINUA Y PÉRDIDA DE PESO	178
5.3.3	MEDIDAS DE IMPEDANCIA	178
5.3.4	MEDIDAS DE XPS	185
5.3.5	MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	188
5.4	HOJALATA UTILIZADA EN LA FABRICACIÓN DE ENVASES DE DOS PIEZAS (HOJALATA A) PASIVADA CON SALES DE CROMO Y BARNIZADA	189
5.4.1	MEDIDAS DE XPS	189
5.5	HOJALATA UTILIZADA EN LA FABRICACIÓN DE ENVASES DE TRES PIEZAS (HOJALATA B) PASIVADA CON SALES DE CROMO	191
5.5.1	CONTENIDO DE CROMO	191
5.5.2	MEDIDAS DE CORRIENTE CONTINUA	192
5.5.3	MEDIDAS DE IMPEDANCIA	193
5.5.4	MEDIDAS DE XPS	195
5.5.5	MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	199
5.6	HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN DE NITRATO DE CERIO UTILIZANDO AGUA DESTILADA COMO DISOLVENTE, TEMPERATURA 25 °C Y TIEMPO DE PASIVADO 30 SEGUNDOS	200
5.6.1	MEDIDAS DE CORRIENTE CONTINUA Y PÉRDIDA DE PESO	200
5.6.2	MEDIDAS DE IMPEDANCIA	202
5.6.3	MEDIDAS DE XPS	205

5.6.4	MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	208
5.7	HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN DE NITRATO DE CERIO UTILIZANDO AGUA DESTILADA COMO DISOLVENTE, TEMPERATURA 25 °C, TIEMPO DE PASIVADO 30 SEGUNDOS Y BARNIZADA	210
5.7.1	MEDIDAS DE IMPEDANCIA	210
5.8	HOJALATA PASIVADA UTILIZANDO SOLUCIÓN DE NITRATO DE CERIO Y AGUA DESTILADA COMO DISOLVENTE, TEMPERATURA 50 °C Y TIEMPO DE PASIVADO 10 SEGUNDOS	212
5.8.1	MEDIDAS DE IMPEDANCIA	212
5.9	HOJALATA PASIVADA CON NITRATO DE CERIO Y 2-BUTOXIETANOL COMO DISOLVENTE	214
5.9.1	MEDIDAS DE CORRIENTE CONTINUA	214
5.9.2	MEDIDAS DE IMPEDANCIA	215
5.9.3	MEDIDAS DE XPS	227
6	CONCLUSIONES	229
7	BIBLIOGRAFÍA	235
	ANEXO A	253
	ANEXO B	261
	ANEXO C	279
	ANEXO D	289

1 INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

Hoy en día la industria alimentaria dispone de numerosos medios para acondicionar y presentar los alimentos, entre ellos, el envase de hojalata es el de uso más generalizado. En particular, en lo referente a la industria conservera los envases de hojalata constituyen más del 80% de los utilizados.

Este predominio es consecuencia de un conjunto de propiedades que hacen a este material particularmente útil para el envasado de alimentos. La hojalata, comparada con otros metales, ofrece una combinación de características tales como rigidez, formabilidad, buena conductividad térmica, resistencia al choque térmico e impermeabilidad a gases y radiaciones, conferidas por la base de acero, así como un aspecto brillante y atractivo y una relativa inercia química, consecuencia del recubrimiento de estaño. El inglés *Peter Durand* introdujo su uso a principios del siglo XIX [1].

Junto a las ventajas citadas, de indudable interés práctico, la utilización de los envases de hojalata plantea ciertos problemas, no siempre despreciables, como son la alteración de las características sensoriales responsables de la calidad de algunos alimentos, así como los fenómenos de corrosión del material de envase.

En los envases de hojalata en contacto con los alimentos se desarrollan fenómenos de corrosión de naturaleza electroquímica, al igual que sucede en toda superficie metálica expuesta a la acción de un medio electrolítico.

La hojalata es un material heterogéneo de estructura estratificada, constituido básicamente por una lámina de acero al carbono recubierta de estaño por ambas caras. Las distintas capas constituyentes de la hojalata presentan siempre una estructura discontinua, en mayor o menor grado, como consecuencia de la porosidad propia o

natural (porosidad primaria) y de los daños o defectos mecánicos (porosidad secundaria) derivados de las manipulaciones a que se ve sometido el material [2].

La falta de continuidad de las capas metálicas permite que el producto envasado entre en contacto con los distintos metales constituyentes de la hojalata, con la consiguiente formación de pilas galvánicas, actuando el propio alimento como medio electrolítico; la presencia de la aleación soldante utilizada en la costura lateral del envase convencional de tres piezas, así como el barnizado de la hojalata, con la conductividad iónica o electrónica propia de la película de barniz, contribuyen adicionalmente a la formación de pilas galvánicas.

En esencia, los distintos materiales conductores presentes, en contacto con el producto envasado, constituyen en su conjunto un polielectrodo, como resultado de la interacción de múltiples pilas galvánicas, de forma que se establece un paso de corriente, en la que la intensidad y orientación dependen de las características físico-químicas del sistema envase/alimento envasado [3].

Los mecanismos extremos que pueden tener lugar en función de las citadas características del sistema envase/alimento envasado son dos. De acuerdo con los potenciales electroquímicos de los distintos elementos mecánicos que componen el sistema, el hierro debería constituir el ánodo del mismo, por ser el metal más electronegativo, disolviéndose más rápidamente que el estaño. Sin embargo, en la gran mayoría de los alimentos envasados, particularmente en los vegetales, se observa una inversión de la polaridad del sistema, siendo el estaño quien actúa como ánodo (de sacrificio), protegiendo a sus expensas al acero, que constituye el armazón fundamental del envase. Lógicamente, entre ambos mecanismos se desarrollan siempre formas intermedias, según la influencia de numerosos factores relativos a las características del material, a la naturaleza del alimento envasado y a las condiciones de fabricación y almacenamiento de la conserva [4].

Las consecuencias prácticas de estos fenómenos de corrosión son múltiples. En su forma más avanzada, la corrosión puede manifestarse por la perforación del envase, a consecuencia del ataque en profundidad del acero, y/o por abombamiento, debido a la acumulación de gas hidrógeno. Estas manifestaciones extremas significan,

evidentemente, el final de la vida útil de la conserva y solamente ocurren, salvo en contadas ocasiones de corrosión anormal, tras prolongados periodos de almacenamiento en condiciones adversas. En general, mucho antes de que se produzcan estas manifestaciones extremas, tiene lugar un desestañado parcial de la hojalata, con la consiguiente incorporación de elementos metálicos (fundamentalmente estaño y hierro) al producto envasado.

Las exigencias crecientes de calidad, tanto por parte del consumidor como de los organismos competentes, hace necesario reducir al máximo la incorporación de iones metálicos al alimento y mantener, en lo posible, la correcta presentación del envase. De hecho, los fenómenos de corrosión no pueden eliminarse por completo y siempre se desarrollan con mayor o menor intensidad. Ahora bien, en la práctica industrial, sí puede reducirse su extensión de forma muy apreciable, hasta límites razonables, de acuerdo con la tecnología actual.

Para esta reducción es necesario tener un buen conocimiento de la agresividad del producto a envasar y de los factores que influyen en el proceso de corrosión, para seleccionar, en consecuencia, el envase idóneo y las prácticas tecnológicas adecuadas en función de la comercialización prevista para la conserva.

Tradicionalmente, el camino seguido para el estudio de los fenómenos de corrosión de la hojalata ha sido la realización de ensayos previos de envasado y almacenamiento con reproducción de las condiciones reales de servicio. Para efectuar estos ensayos es necesario preparar un número elevado de envases, almacenarlos y controlar periódicamente la evolución de la corrosión. En la práctica, estos ensayos resultan lentos y excesivamente costosos para las necesidades industriales, lo que ha impulsado al desarrollo de métodos que permitan sustituir, con eficacia, a los ensayos de almacenamiento.

Desde los primeros años de la década de los sesenta, las investigaciones sobre la corrosión de los envases de hojalata en contacto con alimentos sufrieron una profunda evolución, al introducirse con éxito la aplicación de métodos de ensayo de naturaleza electroquímica.

En el estudio de la corrosión de la hojalata se pueden aplicar diversas técnicas electroquímicas tales como las medidas de potencial de electrodo, de intensidad de corriente galvánica y su evolución con el tiempo, así como técnicas de polarización. Las técnicas de polarización requieren un instrumental más sofisticado y su interpretación es más compleja pero proporcionan, en general, una información de gran utilidad [5].

La aptitud del envase para cumplir adecuadamente su función viene determinada por dos aspectos fundamentales: constitución física del envase y propiedades funcionales de los materiales empleados en su fabricación.

El control de la constitución física del envase (forma, dimensiones, etcétera) responde a la necesidad de cumplir unas especificaciones establecidas (bien legales, bien contractuales), pero no aporta información concerniente a la aptitud del envase para proteger eficazmente al producto envasado. La calidad del envase, en este sentido, es consecuencia de las características y propiedades del material.

Como consecuencia de ello, se ha prestado siempre gran atención al desarrollo de métodos de control de calidad y a la evaluación de la aptitud de la hojalata para el envasado de alimentos [6].

Los envases metálicos presentan muchas ventajas para la conservación de alimentos esterilizados, pero también presentan, en la práctica, ciertas objeciones, como son algunas alteraciones de las características organolépticas del producto envasado y fenómenos de corrosión del material del envase.

Los fenómenos de corrosión constituyen, sin duda, el mayor inconveniente de los envases de hojalata, ya que siempre tienen lugar, con mayor o menor intensidad, al encontrarse en contacto con los alimentos.

Por tratarse de un fenómeno de naturaleza electroquímica, la orientación y la velocidad del proceso de corrosión se ven condicionadas por la incidencia de numerosos factores relativos tanto a las características del material como a la naturaleza del producto envasado.

Los alimentos son, en general, sistemas muy complejos, que pueden incluir en su composición, o pueden llevar adicionadas intencionadamente, sustancias capaces de incidir en el proceso de corrosión de la hojalata, en algunos casos acelerándolo y en otros retardándolo o inhibiéndolo.

Entre los componentes naturales de los alimentos existen sustancias que pueden reducir en alguna medida el proceso de corrosión del envase. Las experiencias de *Hirst* y *Adam* pusieron de manifiesto el efecto inhibitor de la corrosión de sustancias tales como la gelatina, el agar y las pectinas; al parecer estas sustancias actúan formando soluciones coloidales que se adsorben sobre las zonas catódicas y anódicas de la hojalata, dificultando el proceso de corrosión. Posteriormente, otros autores han demostrado que otras sustancias de diferente naturaleza ejercen, también, un efecto similar [7-11].

Algunos autores han prestado atención a la acción de sustancias no presentes de forma natural en los alimentos, pero que podrían ser adicionadas en ciertas condiciones, con un efecto beneficioso en el mantenimiento de la integridad de la hojalata. Ciertamente, la utilización de inhibidores de corrosión es una solución tecnológica ampliamente aplicada para la protección de metales y, en este sentido, ha sido ensayada por diversos autores, en la búsqueda de soluciones para evitar la corrosión de la hojalata.

La corrosión es un proceso electroquímico que, generalmente, consiste en dos o más reacciones parciales. En las zonas anódicas tiene lugar la disolución del metal y en las zonas catódicas ocurren reacciones como la reducción de oxígeno y la evolución del hidrógeno. La inhibición de la corrosión se puede dar si una de estas reacciones se puede parar o reducir la velocidad.

La utilización de inhibidores de corrosión presenta particular interés para el envasado de productos de elevada agresividad, bien intrínseca o bien originada por la presencia de sustancias capaces de modificar anormalmente el proceso de corrosión, tales como los iones nitrato; como es bien conocido, la presencia de estos iones en el producto envasado provoca una notable aceleración de la corrosión de la hojalata, que se manifiesta en un rápido desestañado [12].

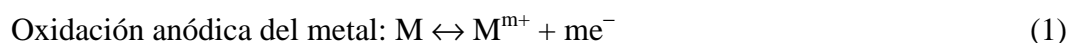
Para una mejor comprensión de las posibilidades de utilización práctica de los ensayos de polarización es conveniente conocer sus fundamentos, los cuales se revisan a continuación.

1.2 FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE POLARIZACIÓN

Cuando un electrodo metálico está en equilibrio en un medio electrolítico las corrientes parciales de disolución anódica (I_{ox}) y de deposición catódica (I_{red}) son iguales y opuestas. No tiene lugar, por tanto, reacción y el sistema electroquímico queda definido por la corriente de intercambio y el potencial de equilibrio.

Si en un determinado momento el potencial de equilibrio se altera, por imposición al sistema de una corriente externa de cualquier naturaleza, el electrodo metálico se dice que está polarizado, definiéndose como polarización la diferencia de potencial desarrollada.

Un fenómeno de esta naturaleza tiene lugar en esencia, de forma espontánea, en el transcurso de los procesos de corrosión metálica. Toda reacción de corrosión se desarrolla según un mecanismo electroquímico constituido por dos reacciones parciales:



Estas reacciones, por causas diversas, se encuentran siempre polarizadas: la polarización, cualquiera que sea su origen, supone un aumento del potencial al que se realiza el proceso anódico (E_a) y una disminución del correspondiente al proceso catódico (E_c). Precisamente, la condición necesaria y suficiente para que estos dos procesos ocurran simultáneamente en la interfase metal/electrolito, es que la diferencia de potencial a través de esta última sea más positiva que el potencial de la reacción anódica y más negativa que el de la reacción catódica, en que participan los aceptores de electrones presentes en el medio [13]. De esta forma, el proceso global se verifica a un

potencial intermedio entre E_a y E_c y el sistema queda definido por los parámetros potencial de corrosión (E_{corr}) y densidad de corrosión (i_{corr}).

El desplazamiento del potencial de equilibrio de un sistema electroquímico en ausencia de corriente externa puede obedecer a distintos tipos de polarización (activación, difusión o resistencia) que, si bien pueden combinarse, frecuentemente uno de ellos domina sobre los restantes. En general, así sucede con la polarización de activación, que corresponde a la energía de activación necesaria para la ionización. Puede demostrarse que las curvas que representan la polarización de activación obedecen, en un amplio intervalo de densidad de corriente, a una ley de tipo semilogarítmico (ley de *Tafel*):

$$\eta = \alpha + \beta \log(i) \quad (3)$$

donde η es la polarización; e i la densidad de corriente.

Las curvas de polarización individuales correspondientes a un proceso de corrosión que se desarrolla en una superficie metálica no son directamente accesibles experimentalmente. Ahora bien, la densidad de corriente (i_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}) del sistema pueden calcularse indirectamente a partir de las curvas de polarización [$E = \Psi \log(i)$] que sigue el metal cuando se le impone una corriente externa de débil intensidad [14,15].

En la práctica, la determinación de la velocidad de corrosión como densidad de corriente puede realizarse de dos formas distintas [16]:

1. Trazado de las curvas experimentales potencial vs. densidad de corriente e intersección, por extrapolación, de las pendientes de las curvas anódica y catódica en la zona correspondiente a la polarización de activación (recta de *Tafel*).
2. Medida de la pendiente de la curva de polarización en las proximidades del potencial de corrosión, término conocido como resistencia de polarización (R_p):

$$\frac{1}{R_p} = \left(\frac{di}{dE} \right)_{E \rightarrow 0} \quad (4)$$

La resistencia de polarización o, mejor aún, su inversa, la conductancia, puede utilizarse directamente como parámetro estimativo de la velocidad de corrosión o bien como medio para calcular el valor de la i_{corr} a partir de la ecuación:

$$i_{\text{corr}} = \left(\frac{di}{dE} \right)_{E \rightarrow 0} \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \quad (5)$$

donde β_a y β_c son las pendientes anódica y catódica, respectivamente.

Habitualmente, para la realización de estos métodos electroquímicos se utilizan tres electrodos, sumergidos en la solución electrolítica; el metal en estudio actúa como electrodo de trabajo, frente a un electrodo de referencia, por ejemplo, de calomelanos saturado, y un tercer electrodo (o contra electrodo) que presenta mayor resistencia a la corrosión que el de trabajo, por ejemplo, de platino que cierra el circuito eléctrico. La técnica consiste en la perturbación progresiva del equilibrio electrolítico del electrodo metálico mediante una acción externa y el consiguiente registro de la respuesta en el electrodo. Esto puede conseguirse por dos mecanismos: control del potencial del metal, con medida del paso de la corriente generada (procedimiento potencioestático), o control de la corriente en la célula y medida de los cambios de potencial del metal (procedimiento intensioestático o galvanostático).

Aunque los fundamentos teóricos de los ensayos de polarización fueron establecidos desde hace bastantes años, su aplicación práctica para el estudio de la corrosión metálica no se desarrolló hasta finales de la década de los cincuenta.

La utilización de estas técnicas para el estudio de la corrosión de los envases de hojalata fue propuesta en 1963 por *Butler y Carter*, como método de evaluación de la resistencia a la corrosión de la hojalata en medios ácidos [17]. Estos autores desarrollaron una metodología para la aplicación de la técnica de resistencia de polarización, encontrando una buena correlación entre el valor del parámetro electroquímico y la vida útil de diversas conservas.

Posteriormente, se han aplicado con éxito técnicas de polarización para el estudio de diversos aspectos de la corrosión de los envases de hojalata por los alimentos. Así, en la misma línea iniciada por los citados *Butler y Carter*, se han desarrollado algunos métodos de evaluación de la calidad y de la resistencia de la hojalata frente a diversos medios electrolíticos [18-24].

Para un determinado material la resistencia a la corrosión está condicionada por sus características estructurales: acero base, recubrimiento de estaño, tratamiento de pasivación y barnizado. La variabilidad de estos parámetros incide en el comportamiento de los diferentes tipos de hojalata e, incluso, en los distintos fabricados de un mismo tipo comercial. Por otra parte, la complejidad de la composición de los alimentos y las condiciones particulares de preparación de cada conserva hacen que la resistencia a la corrosión no pueda definirse en términos absolutos como una propiedad de la hojalata, debiendo establecerse en función tanto del material como del medio agresivo.

Por ello, la evaluación de las características estructurales de la hojalata, si bien permite su caracterización, no aporta suficiente información sobre el comportamiento previsible frente al alimento a envasar. En este sentido, las técnicas de polarización ofrecen mejores perspectivas.

En el proceso de corrosión de los envases de conservas, la velocidad de corrosión varía con el tiempo, de forma que, tras una etapa inicial rápida disminuye progresivamente, hasta un valor inferior que persiste aproximadamente constante hasta que se disuelve gran parte del recubrimiento de estaño [5].

1.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

La técnica de impedancia (EIS) es un método ampliamente utilizado para estudiar procesos de corrosión, adsorción y transporte de masa. La medida de las propiedades eléctricas de un material metálico es uno de los procedimientos más utilizados para su caracterización. Por ejemplo, la medida de la resistencia y corriente eléctrica de los materiales permitieron conocer su comportamiento frente a la corrosión, incluso antes

de ser conocida la naturaleza electroquímica de ésta (ataque de un material en un medio acuoso consecuencia de un flujo de electricidad).

En el caso de un material metálico que se corroe tiene interés realizar medidas eléctricas del comportamiento de la interfase metal/solución acuosa. Para ello, a menudo se recurre a la utilización de la técnica de impedancia (EIS). Esta técnica permite separar la contribución de los distintos fenómenos que tienen lugar en la mencionada interfase (la corrosión del material (su cinética), los procesos de difusión que tienen su sede en la superficie del electrodo, etc.) en un amplio intervalo de frecuencias, típicamente entre 10^4 Hz y 10^{-3} Hz [25,26].

1.4 TRATAMIENTO DE PASIVACIÓN DE LA HOJALATA

Para estabilizar la superficie de la hojalata y antes de barnizarla, se suele aplicar un tratamiento de pasivación. Los principales objetivos del tratamiento de pasivación son: (1) prevenir el crecimiento de óxido de estaño en la superficie, ya que un exceso de óxidos puede producir cambio de color en un almacenaje prolongado y durante los procesos asociados con el barnizado y la impresión (serigrafiado); (2) prevenir la aparición de manchas de sulfuro debido al contenido en azufre de algunos alimentos envasados; (3) mejorar la adherencia del barniz al sustrato metálico; y (4) mejorar la resistencia a la corrosión después de barnizado [27].

Se puede decir que un metal activo en la serie electroquímica o una aleación compuesta por metales de tal clase, se considera pasivo cuando su comportamiento electroquímico, llega a ser el de un metal apreciablemente menos activo o metal noble, o bien, un metal o aleación está pasivo si resiste sustancialmente a la corrosión en un medio donde, termodinámicamente, hay una gran disminución de energía libre asociada con su paso, desde el estado metálico a los apropiados productos de corrosión [28].

Se entiende por pasividad, la propiedad que presentan determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios, en los cuales, de acuerdo con la termodinámica, deberían comportarse como metales activos y, por

tanto, disolverse con velocidades altas a través de mecanismos de corrosión electroquímica.

Aunque parece que las primeras informaciones sobre el fenómeno de pasividad datan de mediados del siglo XVIII fue *Schönbein*, casi un siglo después, en 1836, el que publicó los primeros resultados de experimentos relacionados con estos hechos.

1.4.1 MECANISMO DE PASIVACIÓN

Aunque durante mucho tiempo se mantuvo una disparidad de criterios en cuanto a cuál es la razón de la pasividad, hoy se sabe que el fenómeno puede ser consecuencia de: la formación de una capa de óxidos de muy pequeño espesor pero compacta, adherente y de muy baja porosidad que prácticamente aísla al metal del medio; éste es el caso más habitual. O bien, la presencia de capas monoatómicas, generalmente de oxígeno, adsorbidas sobre la superficie metálica, éste caso es bastante menos común.

A continuación se describe el mecanismo de pasivación, dedicando atención al que se basa en la formación de una capa de óxidos.

En muchos casos se sabe que inicialmente se forman pequeños núcleos del producto oxidado pasivante que crecen extendiéndose, posteriormente, a lo largo de toda la superficie. En otros, como ocurre en el caso de las aleaciones de mayor interés tecnológico, como los aceros inoxidable, el proceso transcurre a través de la formación de una monocapa de óxido que se genera simultáneamente a lo largo de toda la superficie expuesta. La presencia de agua condiciona, a menudo, el que se forme o no la película pasiva.

Una vez formada la capa pasiva inicial constituida por una capa de óxido mono o diatómico, el crecimiento en espesor de la misma se lleva a cabo, fundamentalmente, como consecuencia de fenómenos de migración iónica a su través, propiciados por el fuerte campo eléctrico generado entre sus extremos, teniendo en cuenta la diferencia de potencial generada entre la intercara metal/película rica en catión y, por tanto, cargada positivamente y la intercara película pasiva/electrólito rica en anión y cargada negativamente.

La naturaleza electroquímica del proceso de pasivación, explica por qué la polarización anódica, utilizando corriente aplicada o incrementando el área catódica o la velocidad de la reacción catódica (que incrementa la polarización de las restantes áreas anódicas), favorece la formación y retención de la pasividad.

Con respecto a la naturaleza de la película pasiva, se manifiesta que es siempre una barrera de difusión formada por una capa de productos de reacción, por ejemplo, un óxido metálico u otro compuesto que separa al metal de su medio y reduce la velocidad de corrosión. A esta teoría también se le asigna algunas veces la denominación de “teoría de la película de óxido”.

1.5 CAPAS DE CONVERSIÓN CONTENIENDO CROMATOS

Durante más de 100 años, los cromatos han sido uno de los procedimientos más utilizados en la industria de recubrimientos metálicos. El ion cromato es un excelente inhibidor de la corrosión del acero y se utiliza como pigmento en pinturas, en recubrimientos de conversión, etcétera.

1.5.1 MECANISMO DE INHIBICIÓN DE LOS CROMATOS

Antes de discutir las alternativas a los cromatos, conviene resumir cómo éstos protegen de la corrosión, y por qué son los más utilizados. El ion cromato es uno de los inhibidores acuosos más efectivos para un gran número de metales, incluido el aluminio, zinc, acero, cadmio y magnesio.

Esta inhibición es debida a la formación en la superficie del metal de una capa protectora de mezcla cromo/óxido del metal, de un espesor de 0,1-1 μm , la cual se forma como resultado de una reducción electroquímica del ion cromato [29]. La habilidad del cromato para ser reducido a óxido de cromo es utilizada en el proceso de conversión, y esto hace posible el uso de pigmentos de cromo en pinturas.

Una de las ventajas del cromatado es que la mezcla cromo/sustrato óxido metal aporta mejor resistencia a la corrosión que el sustrato óxido metal solo. Una protección frente a la corrosión adicional viene dada por los iones atrapados en la capa. Otra propiedad del recubrimiento con iones cromato es su habilidad de favorecer la adherencia. Ésto probablemente es debido a la estructura celular de la capa de óxido mixto [30]. El color de la capa varía según el sustrato, desde amarillo palo a oro a marrón oscuro o negro.

El cromo puede existir en cuatro estados de oxidación diferentes: cromo(II), cromo(III), cromo(V) y cromo(VI). De entre todas las formas, los compuestos de cromo (VI), principalmente los cromatos, han sido extensamente utilizados para prevenir la corrosión de diferentes metales y aleaciones, entre los que cabe citar el acero, las aleaciones de aluminio, zinc, cobre y otras [31-34]. Su alta relación eficacia/coste hace que, en la actualidad, sean una de las sustancias más utilizadas como inhibidores de la corrosión [35].

Desde el punto de vista de su mecanismo de actuación, los cromatos son considerados como inhibidores oxidantes o pasivantes [36,37]. No obstante, no existe un conocimiento suficientemente detallado del mecanismo de inhibición de los cromatos.

Debido a su naturaleza oxidante, la concentración del ion cromato, debe controlarse periódicamente cuando se utiliza como inhibidor, con el fin de evitar situaciones de fenómenos de corrosión imprevistos. Así, concentraciones inferiores a un valor crítico y en presencia de iones cloruros se pueden favorecer los procesos de corrosión localizada. Igualmente, si la cantidad de cromatos añadida es la óptima, la presencia de reductores en la solución puede trasladar sus concentraciones fuera del intervalo crítico, por reducción del cromo(VI) a cromo(III), provocando la aparición del problema anteriormente mencionado. Por otra parte, no se debe exceder un límite de concentración superior, con vistas a mantener sus propiedades de inhibidor, por ejemplo, cuando los cromatos se emplean como pigmentos en pinturas.

Esta facilidad para generar capas protectoras ha sido aprovechada para diseñar tratamientos anticorrosivos aplicables a diversas aleaciones metálicas. De esta forma, su

empleo se encuentra ampliamente extendido en diferentes sectores industriales, desde el aeroespacial a la automoción o las aplicaciones marinas. Así, distintos cromatos se han utilizado como pigmentos en pinturas, en capas de conversión, en baños de anodizado, en la preparación de disoluciones decapantes y para el sellado de capas anódicas. En la mayor parte de estas aplicaciones, el resultado final es que sobre la superficie del metal se forma una capa protectora que incorpora cromo. Estas películas suelen proporcionar una protección efectiva frente a la corrosión y, además, mejoran la posterior aplicación de otras capas de acabado como, por ejemplo, pinturas. En el caso específico de los procesos de acabado superficial de aleaciones de aluminio, los cromatos han sido aplicados de tres formas diferentes: en capas de conversión, en la formulación de baños de anodizado y sellado, y como pigmentos en pinturas.

A pesar de que la aplicación de cada uno de los procedimientos citados puede presentar distintos inconvenientes de tipo tecnológico, no son éstos los que limitan el empleo futuro de los cromatos, sino aspectos relacionados con la toxicidad y el impacto medioambiental que generan, los que hacen que estas sustancias sean consideradas como inaceptables en el marco de la actual legislación [38].

1.6 TOXICIDAD DE LOS CROMATOS

A lo largo de la pasada década, los procesos metalúrgicos de acabado superficial fueron testigos de una revolución, en la que se vivió la introducción de nuevas tecnologías en los recubrimientos de pintura, electrodeposición, deposición en vacío, y la investigación sobre cómo los recubrimientos metálicos afectan al medio ambiente. La *US Enviromental Protection Agency* ha identificado a la industria de recubrimientos metálicos como una de las que más contribuyen a la contaminación ambiental. Ésto no sorprende cuando los materiales más comúnmente utilizados en la protección metálica son cromo, cadmio, zinc, plomo, cobre, níquel, cromatos y muchos compuestos orgánicos volátiles son reconocidos como altamente tóxicos y serios contaminantes.

En los últimos 10 años se ha reconocido que los cromatos son sustancias altamente tóxicas y cancerígenas. Por ejemplo, la ingestión oral de 1-2 gramos de ácido

crómico o de 6-8 gramos de dicromato potásico es conocida como causa de trastorno en el riñón, desorden en la sangre y eventualmente la muerte [39-42]. La exposición prolongada de la piel a cromatos puede causar erupción cutánea, ampollas y úlceras. Los cromatos también pueden introducirse en el cuerpo por inhalación y, en algunas ocasiones, pueden causar cáncer. Como resultado de esta toxicidad, los niveles de concentración de cromatos han sido regulados por las autoridades sanitarias.

La legislación emergente sobre temas medioambientales y la elaboración de normas industriales en dicha materia (ISO 14000) está obligando al sector industrial a efectuar cambios drásticos en sus sistemas de producción y en su filosofía de trabajo [43]. El cambio ha sido tal que, hoy en día, la viabilidad de cualquier iniciativa industrial pasa necesariamente por la evaluación del impacto ambiental sobre el entorno. De esta forma, las distintas iniciativas de I+D existentes, tanto a nivel nacional como europeo, tratan de fomentar el desarrollo de proyectos orientados a la sustitución de métodos y productos químicos con fuerte impacto medioambiental por otros menos agresivos con el medio ambiente.

Uno de los sectores productivos que más se está viendo afectado por las restricciones medioambientales es el relacionado con el tratamiento superficial de aleaciones metálicas [44]. De esta forma, en un futuro inmediato, deberá producirse el abandono progresivo de aquellos procesos que impliquen el uso de compuestos de probada toxicidad. En este contexto de renovación, en los últimos años se ha desarrollado una intensa actividad investigadora orientada a la búsqueda de alternativas no contaminantes a los procesos de tratamientos superficiales basados en el uso de cromatos.

El tratamiento químico del aluminio por inmersión en soluciones que contienen compuestos de cromo(VI) se suele emplear para generar capas de conversión sobre la superficie del metal. Estas capas aumentan tanto la resistencia a la corrosión de la aleación como la adherencia de posteriores capas de acabado. La excelente protección proporcionada por las capas así obtenidas hace que los compuestos de cromo(VI) hayan sido, hasta la fecha, ampliamente utilizados en este tipo de aplicaciones [35,45-47]. Sin embargo, y debido a su alta peligrosidad para la salud laboral y el medio ambiente, en

los últimos años se ha realizado un gran esfuerzo en desarrollar pretratamientos del aluminio alternativos a aquellos que utilizan cromatos [48,49].

No obstante, de acuerdo con *Cohen* [48], la carencia de un conocimiento básico sobre el mecanismo de protección frente a la corrosión proporcionado por los compuestos de cromo está dificultando el desarrollo, sobre bases sólidas, de nuevos sistemas de protección del aluminio. Este hecho ha traído consigo que la mayor parte de los sistemas alternativos se encuentren en la actualidad en fase de experimentación.

A pesar de su alta eficiencia y de sus numerosas aplicaciones industriales, los procesos que implican el empleo de cromatos deben ser progresivamente eliminados o sometidos a costosas transformaciones que limiten los riesgos para la salud laboral de los operarios y el poder contaminante de sus efluentes.

Como otros muchos metales, el cromo se encuentra ampliamente distribuido. El papel biológico de los cromatos es interesante; es tan biotóxico como esencial para muchos organismos. En concreto, algunos mamíferos necesitan al menos una mínima cantidad para completar el metabolismo de carbohidratos.

De todos los metales, el cromo tiene unas características toxicológicas únicas. Como se ha comentado anteriormente, el cromo puede existir en cuatro estados de oxidación diferentes cromo(II), cromo(III), cromo(V) y cromo(VI). De los cuales, el cromo hexavalente es el más tóxico.

Los productos de cromo(VI) son solubles en agua y, por tanto, se incorporan con facilidad a las aguas residuales. Una vez disuelto, el cromo hexavalente puede atravesar con facilidad la membrana biológica de los organismos vivos. Por tanto, para impedir su acumulación en los citados organismos, se podría pensar en llevar a cabo un proceso de reducción a cromo(III), antes de ser liberados al medio, con objeto de formar compuestos insolubles. Sin embargo se han descrito distintos procesos biológicos en los que el cromo(III) se acompleja con facilidad con distintos compuestos llegando a inhibir algunos sistemas metaloenzimáticos [50]. Por tanto, la toxicidad de ambos iones puede llegar a ser de la misma magnitud.

Por otra parte, el ion cromo(VI) se utiliza como tóxico de referencia para el ensayo de fitotoxicidad acuática y se ha investigado su toxicidad sobre peces y otros organismos marinos [51]. El cromo es particularmente peligroso por su efecto de bioacumulación en muchos organismos. Algunas algas acuáticas han mostrado concentraciones 4000 veces superiores al nivel de su entorno inmediato. Esta acumulación puede afectar a los procesos fotosintéticos del alga y, por tanto, a su crecimiento y afectar directamente al resto de la cadena trófica [52].

La toxicidad del cromo en el hombre ha sido minuciosamente estudiada [53]. Su efecto es especialmente crítico en los procesos en los que exista riesgo de inhalación o ingestión. El cromo hexavalente ha estado implicado en envenenamientos masivos en Japón [54]. En este caso, los aerosoles de unas plantas de refinamiento de cromo afectaron a un número considerable de personas, causando cáncer de pulmón y de piel. Además se ha demostrado que los cromatos actúan como irritantes de los ojos, nariz y garganta, y una exposición prolongada puede dañar el hígado y el riñón [55]. Un efecto característico es la aparición de perforaciones en el septum nasal. A nivel celular, el cromo puede causar anomalías cromosómicas [56]. Se absorbe fácilmente en la sangre, existiendo claras evidencias de su carácter cancerígeno [57].

En resumen, atendiendo a estas propiedades y debido al uso industrial extendido del cromo y sus compuestos, las actividades antropogénicas asociadas a su empleo han llegado a ser uno de los mayores contribuyentes a la contaminación ambiental actual.

Los niveles de concentración permitidos de cromatos en el lugar de trabajo han sido regulados por las autoridades sanitarias, y los usuarios de materiales que contienen cromatos han sido prevenidos de posibles daños de salud. Por esta razón, se han considerado varias opciones en el uso de cromatos: reducir el cromo(VI) a cromo(III), el cual es unas 100 veces menos tóxico; eliminar los desechos que contienen cromatos, y utilizar alternativas, como molibdatos, vanadatos, sales de tierras raras, etc [48], en la actualidad el problema continúa.

1.7 ALTERNATIVAS AL EMPLEO DE CROMATOS

Al revisar la bibliografía relativa a la búsqueda de alternativas a los cromatos nos encontramos con que una de las líneas de investigación en la que más se viene trabajando es la orientada al estudio de oxoaniones con una estequiometría análoga a la de los cromatos, como por ejemplo molibdatos, permanganatos, wolframatos y vanadatos. De éstos, los más investigados han sido los molibdatos, quizá por su naturaleza no tóxica [58]. En algunos trabajos se pone de manifiesto que los molibdatos presentan unos niveles de inhibición muy inferiores a los alcanzados con los cromatos [59,60].

1.7.1 MOLIBDATOS

Los molibdatos han mostrado un buen comportamiento como inhibidores en la corrosión del acero [61], del acero galvanizado [62], del zinc [63], y del aluminio [64]. Sin embargo, en algunos trabajos se pone de manifiesto que los molibdatos presentan unos niveles de inhibición muy inferiores a los alcanzados por los cromatos [59,60].

El efecto inhibidor de los molibdatos se atribuye a la formación de una película de óxido de molibdeno sobre la superficie metálica, en la que el estado de oxidación del molibdeno depende del sustrato. Es abundante la bibliografía en la que se recomienda emplear películas de óxidos de molibdeno como capas de conversión, ya que según diversos autores, con estas capas se consigue mejorar el comportamiento frente a la corrosión del metal base [62]. Sin embargo, existe poca información sobre la eficacia con la que estas capas se adhieren al sustrato metálico o sobre su compatibilidad con los recubrimientos de pintura.

Tanto los permanganatos como los wolframatos y los vanadatos no son considerados buenos inhibidores de la corrosión del aluminio, por esta razón no se les dedica más espacio en esta introducción, comentando solamente los compuestos que pueden servir como alternativa.

1.7.2 FOSFATOS

El mecanismo de inhibición de los fosfatos es semejante al de los cromatos, en el sentido de que mediante la adición al medio se forman capas superficiales que incorporan iones del metal base junto con el propio ion fosfato. Esta propiedad ha permitido desarrollar diversos métodos de obtención de estas capas que van desde los tratamientos de inmersión hasta el depósito mediante aerosoles. La principal ventaja que presentan los métodos propuestos es su bajo coste y la rapidez del depósito de las películas, que se produce entre 10-20 mg/segundo.

En un estudio reciente, *Pebere y colaboradores* obtienen capas de conversión con fosfatos sobre aleaciones de aluminio, y observan resultados similares a los obtenidos con cromatos [65]. Los resultados muestran un buen comportamiento de este compuesto como inhibidor de la corrosión, siempre que se supere una concentración crítica, por debajo de la cual el fosfato puede favorecer el ataque con formación de picaduras. Los tratamientos basados en el empleo de fosfatos facilitan, también, el anclaje de la pintura [66].

1.7.3 SILANOS

En la década de los cincuenta, se utilizaron compuestos orgánicos conocidos como silanos en los pretratamientos de fibra de vidrio para aumentar la adherencia de resinas fenólicas. Posteriormente, *Plueddeman* extendió este concepto e investigó la capacidad de los silanos para mejorar la adherencia de diferentes pinturas [67]. De esta forma, los estudios realizados con silanos se han vinculado a la mejora de las propiedades de adherencia de las pinturas e imprimaciones depositadas sobre ellos. En muchos casos se han conseguido resultados comparables a los obtenidos con cromatos.

El mecanismo de protección no está completamente establecido. No obstante, parece estar asociado a la naturaleza hidrofóbica de los grupos organofuncionales de los silanos. Según estos autores [67], a largo plazo el grado de protección proporcionado disminuye significativamente. Las capas obtenidas con silanos presentaban un buen

comportamiento, tanto en ensayos realizados en cámara de niebla salina como en ensayos electroquímicos, obteniéndose una disminución de la velocidad de corrosión en más de cuatro órdenes de magnitud.

1.7.4 CAPAS DE CONVERSIÓN CON SOLUCIONES CONTENIENDO CATIONES CROMO (III) O ALUMINIO (III)

Otra alternativa propuesta para la obtención de capas protectoras sobre determinadas aleaciones de aluminio se basa en el empleo de disoluciones de cromo(III). Las capas así obtenidas tienen propiedades protectoras frente a la corrosión, semejantes a las de las capas preparadas a partir de disoluciones de cromo(VI). Estas películas se depositan por polarización catódica de las probetas. En el caso del aluminio se consiguen resultados parecidos a los obtenidos por inmersión en disolución de cromo(VI) tras dos minutos de tratamiento electroquímico.

Se estudió el comportamiento frente a la corrosión de muestras de aluminio sumergidas en baños que contenían Cr(III) y Al(III), y en ambos casos se observó que con 30 s de inmersión se conseguían capas de conversión resistentes a la corrosión.

1.7.5 CAPAS DE CONVERSIÓN CONTENIENDO LANTÁNIDOS

A lo largo de los últimos años, se ha visto que las sales de las tierras raras son unos inhibidores muy efectivos de la corrosión para una gran variedad de metales y aleaciones. La base para esta inhibición es la formación sobre la superficie del metal de una capa protectora de óxidos de tierras raras. *Hinton y colaboradores* han encontrado que después de la inmersión de una aleación de aluminio en una solución que contenía 1000 ppm de cloruro de cerio ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) [42], se formó sobre la superficie de la aleación de aluminio una capa hidratada de óxido de cerio que proporciona protección frente a la corrosión [41].

El grado de protección depende en gran medida del tiempo de inmersión en la solución de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Para conseguir una protección significativa el tiempo de

inmersión tiene que ser de unas 20 horas, este excesivo tiempo no es atractivo desde el punto de vista industrial. Otros estudios de *Hinton* han observado que la capa protectora de cerio se puede obtener electrolíticamente, polarizando la aleación de aluminio en una solución acuosa de CeCl_3 de concentración 1000 ppm, con densidades de corriente catódica alrededor de 1 A/m^2 . La deposición electrolítica reduce el tiempo del tratamiento [41].

En la bibliografía se encuentra, también, información relativa al empleo de compuestos de los elementos lantánidos en la preparación de capas de conversión sobre distintas aleaciones de aluminio. El empleo de estos compuestos se basa, por una parte, en sus propiedades como inhibidores catódicos y, por otra, en su baja toxicidad [68]. Contrariamente a lo que se podría pensar, existen compuestos lantánidos en la naturaleza, relativamente fáciles de obtener, por lo que no son factores de tipo económico los que pueden limitar su utilización. Durante los últimos años, el interés por la aplicación de estos compuestos ha ido en aumento, de forma que, en la actualidad, su estudio como alternativa a los cromatos constituye una línea de investigación consolidada a nivel internacional.

En la literatura existe información sobre la preparación de capas de conversión a partir de disoluciones de sales de tierras raras [42,69-76]. Estos autores proponen realizar tratamientos sobre aleaciones de aluminio por inmersión en disoluciones que contenían CeCl_3 . Los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica ponen de manifiesto que, tras 90 horas de tratamiento, se forma una película que cubre la totalidad de la superficie de la probeta. Medidas realizadas mediante espectroscopía de rayos X ponen de manifiesto que las capas así obtenidas incorporan óxido de cerio hidratado. No obstante, tras un periodo de inmersión más corto (20 horas), se alcanzan niveles de protección significativos, aunque la superficie no quede completamente cubierta. Es evidente que, estos tratamientos son poco atractivos desde el punto de vista industrial debido a los largos periodos de inmersión requeridos.

En la bibliografía se ha propuesto un segundo grupo de tratamientos, basado en métodos electroquímicos, en los que el objetivo es disminuir los tiempos de tratamiento necesarios para obtener las capas protectoras. Así, *Hinton y colaboradores* proponen un

método consistente en realizar tratamientos galvanostáticos empleando corrientes catódicas, en disoluciones que contienen CeCl_3 [42]. Al tratar muestras por este método se conseguía reducir su velocidad de corrosión en un orden de magnitud. Estos autores concluyen que, si bien las capas depositadas electrolíticamente reducen el tiempo de tratamiento requerido, en comparación con el procedimiento de inmersión total, el grado de protección frente a la corrosión también se reduce. Esta disminución en el grado de protección es atribuida a la presencia de pequeños poros en la capa protectora, provocados por el hidrógeno generado en la activación catódica.[42]. Basándose en datos de espectroscopía Auger (AES), *Hinton y colaboradores* indican que el aumento de propiedades protectoras de la película se debe al enriquecimiento de cerio(III). Sin embargo, los autores reconocen que el procedimiento presenta dificultades prácticas para su utilización a gran escala, debido a que se requiere aplicar altos potenciales y es necesario utilizar un disolvente orgánico muy volátil.

La legislación medioambiental emergente en los países industrializados está incrementando la presión para eliminar, en un plazo relativamente corto, un número de compuestos ampliamente utilizados en la industria del acabado superficial. En particular, en lo que se refiere a la protección anticorrosiva de aleaciones de aluminio, los procesos basados en compuestos de cromo(VI) se prevé que sean los más afectados por estas regulaciones.

No obstante, son escasos los tratamientos que consiguen alcanzar el nivel de protección aportado por los tratamientos basados en cromatos. Por otro lado, los datos analizados sugieren que los sistemas de protección anticorrosiva diseñados hasta la fecha, a partir del uso de compuestos alternativos al cromo(VI), presentan obstáculos que limitan su aplicación a escala industrial [77].

2 OBJETIVOS

2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

El objetivo principal de la presente investigación es estudiar la posibilidad de utilización de las sales de cerio, como una alternativa a los tratamientos convencionales de pasivado de la hojalata, basados en la utilización de sales de cromo.

Es un objetivo de la investigación caracterizar la capa pasiva formada sobre la hojalata utilizando dos tratamientos de pasivado con sales de cromo, para aplicaciones en envases comerciales de hojalata de dos y tres piezas con distinto contenido de cromo, comparándolos con la hojalata sin pasivar. Las técnicas experimentales utilizadas son: coulombimetría, espectrofotometría con difenilcarbazida y espectrofotometría de absorción atómica.

Se pretende realizar un estudio comparativo del comportamiento de la hojalata sin pasivar, pasivada con sales de cromo y pasivada sales de cerio. Dicho estudio se realiza con técnicas electroquímicas de corriente continua y alterna, también, se llevan a cabo medidas de pérdida de peso para cuantificar el deterioro de la hojalata. Finalmente, las capas pasivas se caracterizaron mediante la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de barrido (SEM) y energías dispersivas de rayos X (EDX).

Aunque la investigación planteada es, fundamentalmente, de tipo tecnológico, es necesario plantearse, también, objetivos de carácter fundamental. Así, otro objetivo de la presente investigación es estudiar las propiedades físico-químicas de la hojalata sin pasivar y pasivada con sales de cromo y sales de cerio. El estudio se basa en la teoría de bandas de los sólidos cristalinos y hace uso de la aproximación conocida como modelo de *Mott-Schottky*, mediante el cual es posible determinar la naturaleza semiconductor de los óxidos de estaño, cromo y cerio presentes en la superficie de la hojalata.

Finalmente, se pretende conocer el comportamiento de la hojalata pasivada con sales de cerio en el ciclo completo de uso de este material en la industria conservera. Para ello, se barniza con una resina epoxifenólica y se estudia el poder protector en una

solución modelo, cítrico-citrato a pH 4,3, la habitualmente utilizada en este tipo de estudios.

3 PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES

Se utilizaron láminas de hojalata de dimensiones 20 cm × 30 cm, sin pasivar y pasivadas con sales de cromo. Todas ellas suministradas por la *Empresa Aceralia, SA* (*Grupo Arcelor*). Adicionalmente, las láminas sin pasivar se sometieron a un tratamiento de pasivado con sales de cerio en los laboratorios del *CENIM*.

En las hojalatas sin pasivar y pasivada con sales de cromo, el acero al carbono tenía la composición química siguiente (% en masa): 0,09 C; 0,40 Mn; < 0,02 Si; < 0,02 S; < 0,02 P; 0,04 Al; 0,004 N; y el resto Fe.

Hojalata sin pasivar. Las características de la hojalata sin pasivar son las siguientes:

Material DR 550 CA E2,8/2,8, aceitado DOS, acabado piedra; espesor 0,16 mm; estaño total 4,27 g/m²; estaño aleado 0,90 g/m²; dureza 30T:71.

Las características mecánicas en la dirección de laminación son las siguientes: límite elástico 552 MPa; carga de rotura 562 MPa.

Hojalata A. Material T57 BA E2,8/2,8; espesor 0,22 mm; cromo total 6,2/6,8 mg/m².

Hojalata B. Material DR 580 CA E5,6/5,6; espesor 0,18 mm; cromo total 1,4/1,3 mg/m².

Hojalata pasivada con sales de cerio. Utilizando ensayos electroquímicos se depositaron en el laboratorio sobre la hojalata sin pasivar sales de cerio, utilizando dos disolventes agua destilada y 2-butoxietanol.

3.1.1 TRATAMIENTO DE PASIVADO CON SALES DE CROMO

La aplicación del tratamiento de pasivado con sales de cromo es un proceso relativamente sencillo.

El tratamiento CDC o 311 (contenido en cromo total (CrT) entre 3,5 mg/m² y 9,0 mg/m²) se hace actuar a la hojalata como cátodo y se le pasiva mediante la utilización de dicromato sódico (Na₂Cr₂O₇) de concentración 20-30 g/L, con densidad de corriente de > 3,2 C/dm² y temperatura de 48-54 °C.

El tratamiento SDGD o 300 (contenido en cromo total (CrT) entre 1,0 mg/m² y 3,0 mg/m²) consiste en una simple inmersión de la hojalata en la solución acuosa de dicromato sódico.

El estudio se realizó utilizando nueve tipos de materiales: (1) hojalata sin pasivar; (2) hojalata sin pasivar y barnizada; (3) hojalata pasivada con cromo utilizada en los envases de conserva de dos piezas (hojalata A); (4) hojalata pasivada con cromo utilizada en los envases de conserva de dos piezas (hojalata A) y barnizada; (5) hojalata pasivada con cromo utilizada en los envases de conserva de tres piezas (hojalata B); (6) hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio a 25 °C y tiempo de 30 segundos; (7) hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio a 25 °C de temperatura, tiempo de 30 segundos y barnizada; (8) hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio a 50 °C de temperatura y tiempo de 10 segundos; y (9) hojalata pasivada con nitrato de cerio y 2-butoxietanol de distintas concentraciones a 25 °C de temperatura. La Tabla I muestra los nueve materiales ensayados en la presente investigación.

La hojalata sin pasivar, la hojalata A y la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio se barnizaron utilizando una resina epoxifenólica.

Tabla I. Materiales ensayados.

Material	Pasivación/Barnizado
Hojalata sin pasivar	Sin pasivar, obtenida por la <i>Empresa Aceralia, SA</i>
Hojalata sin pasivar y barnizada	<i>Crown Cork España, SA</i>
Hojalata utilizada en la fabricación de los envases de dos piezas (hojalata A)	Sales de cromo (procedimiento CDC), realizada por la <i>Empresa Aceralia, SA</i>
Hojalata A barnizada	<i>Crown Cork España, SA</i>
Hojalata utilizada en la fabricación de los envases de tres piezas (hojalata B)	Sales de cromo (procedimiento CDC), realizada por la <i>Empresa Aceralia, SA</i>
Hojalata pasivada con solución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y agua destilada como disolvente	Obtenida en el laboratorio (<i>CENIM</i>), utilizando una solución acuosa de nitrato de cerio [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$], temperatura 25 °C y tiempo 30 segundos
Hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 25 °C, 30 segundos y barnizada	<i>Crown Cork España, SA</i>
Hojalata pasivada con solución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y agua destilada como disolvente	Obtenida en el laboratorio (<i>CENIM</i>), utilizando una solución acuosa de nitrato de cerio [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$], temperatura 50 °C y tiempo 10 segundos
Hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol como disolvente	Obtenida en el laboratorio (<i>CENIM</i>), utilizando una solución de nitrato de cerio [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$] y 2-butoxietanol al 12,5; 25; 50 y 98%

3.2 DETERMINACIÓN DEL CROMO EN LA CAPA DE PASIVADO DE LA HOJALATA

3.2.1 MÉTODO CULOMBIMÉTRICO PARA DETERMINAR EL CROMO TOTAL

El contenido en cromo total (CrT) presente en la capa de pasivado de la hojalata de dos piezas (hojalata A) se determinó utilizando el método culombimétrico, de acuerdo con el procedimiento desarrollado por *Britton* [78].

Se tomaron muestras de hojalata de dimensiones 2 cm × 4 cm de las láminas suministradas por la *Empresa Aceralia, SA*, se limpiaron con acetona y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 5 minutos. La superficie de la muestra analizada fue de 1 cm², el resto de la probeta se protegió utilizando una cinta aislante. El contacto eléctrico se hizo con un alambre de cobre.

La probeta se introdujo en un vaso de precipitados de 250 mL de volumen que contenía una solución tamponada a pH 7,4 preparada mezclando 200 mL de fosfato monosódico dihidratado (NaH₂PO₄·2H₂O) de concentración 8 g/L, con 800 mL de fosfato disódico (Na₂HPO₄) de concentración 9,5 g/L [79].

A continuación se realizó el ensayo electroquímico, para ello se utilizó la configuración clásica de tres electrodos, el electrodo de trabajo fue la probeta objeto de estudio, el contra electrodo fue una malla de platino (de superficie ~36 cm²) y el electrodo de referencia fue de calomelanos saturado (ECS). Se utilizó un potenciostato EG&G PARC, modelo 273 A y se aplicó una densidad de corriente anódica de 50 μA/cm², durante un tiempo de 300 segundos, suficiente para la oxidación galvanostática de todo el cromo existente en la muestra.

En un diagrama de potencial frente a tiempo, desde 0,2 V_{ECS} hasta 1,5 V_{ECS}, se obtiene el tiempo transcurrido entre los puntos de inflexión de la curva. La cantidad de cromo total (CrT), en mg/m², presente en la hojalata es proporcional al tiempo

transcurrido entre los dos puntos de inflexión, t_0 y t_f , de la curva y el CrT se obtiene mediante la expresión siguiente:

$$\text{CrT} = \frac{0,1 \times i \times t}{S \times 10^{-4}} \quad (6)$$

donde la constante 0,1 es el equivalente electroquímico del cromo (mg/C); i es la densidad de corriente (A/cm²); t es el tiempo (segundos) transcurrido entre los dos puntos de inflexión (t_0 y t_f) (ver Figura 1a); y S es la superficie del electrodo (cm²).

3.2.2 MÉTODO CULOMBIMÉTRICO PARA DETERMINAR EL CROMO METÁLICO Y LOS ÓXIDOS DE CROMO

El método ha sido puesto a punto a partir de la información descrita en la literatura [78,80,81]. Como paso previo, se estudió la solubilización del cromo en forma de óxido (CrO_x) utilizando varias concentraciones de NaOH y distintos tiempos hasta encontrar la relación concentración de NaOH/tiempo óptima que permitiera la total solubilización del CrO_x.

Para el análisis se tomaron muestras de hojalata de la plancha lo más próximo posible a las utilizadas en la determinación del CrT, ya que los valores de óxidos de cromo se obtienen posteriormente por diferencia entre los resultados del CrT y los obtenidos para el cromo metálico (CrM).

En un vaso de precipitados de 250 mL de volumen se llevaron a ebullición 40 mL de una solución de NaOH de concentración 1,0 M, y se sumergió la muestra en el mismo. Se mantuvo durante 1 minuto con el objeto de eliminar el cromo oxidado (Cr³⁺) soluble en álcali [78]. Posteriormente, se lavó la muestra con agua corriente del grifo y a continuación con agua destilada caliente para eliminar los restos de solución alcalina. Por último, la muestra se sumergió en acetona y se dejó secar a temperatura ambiente. El cromo insoluble en álcali se considera que es cromo metálico (CrM).

El CrM se determinó utilizando el método culombimétrico, al igual que en el caso del CrT, mediante oxidación galvanostática y con el mismo equipo electroquímico. La célula electroquímica contenía 250 mL de una solución tampón $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de concentración 50 g/L, ajustada a pH 5,0 mediante adición de NaOH. Se aplicó una densidad de corriente de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, durante 300 segundos. La Figura 1b muestra el tiempo transcurrido entre t_0 y t_f el cual se introduce en la Ecuación (6) y se obtiene la cantidad de CrM que contiene la muestra.

La cantidad de cromo en forma de óxido (CrO_x) (óxidos de cromo) en la hojalata de dos piezas se obtiene por diferencia entre el cromo total (CrT) y el cromo metálico (CrM):

$$\text{CrT} = \text{CrM} + \text{CrO}_x \quad (7)$$

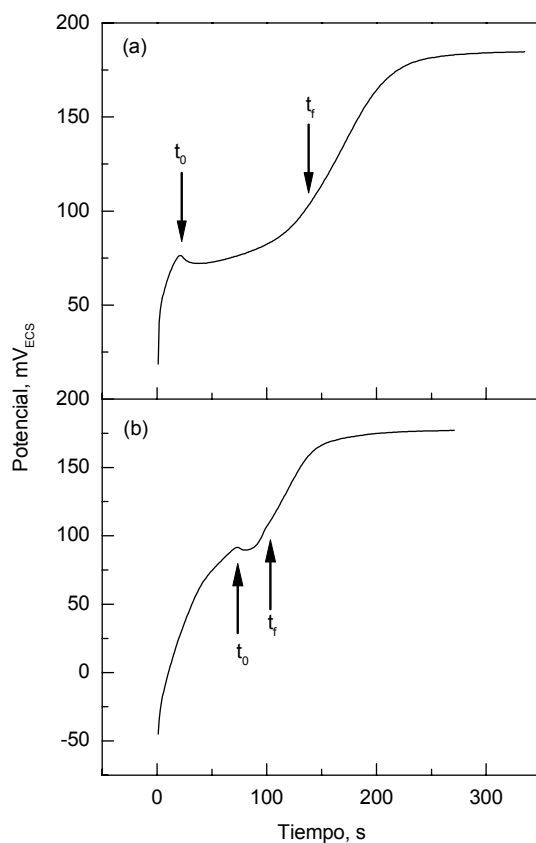


Figura 1. Variación del potencial frente al tiempo en la determinación del contenido de (a) cromo total (CrT) y (b) cromo metálico (CrM) de la hojalata A.

3.2.3 MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA DETERMINAR EL CROMO TOTAL UTILIZANDO LA DIFENILCARBAZIDA

La determinación del cromo total (CrT) en la hojalata de tres piezas (hojalata B) se llevó a cabo mediante la técnica espectrofotométrica [6].

Los reactivos utilizados fueron la solución de fosfatotrisódico-hidróxido sódico; ácido fosfórico diluido; ácido sulfúrico diluido; nitrato de plata al 2%; persulfato

amónico al 30%; permanganato potásico 0,1 N; solución de difenilcarbazida ($\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH})_2\text{CO}(\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_5$): se disolvieron 0,25 g en 25 mL de acetona, se adicionaron 5 mL de ácido acético glacial, se mezcló y se guardó en refrigeración hasta el momento de su utilización; solución estándar de cromo: se disolvieron 0,2828 g de dicromato potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en 1000 mL de agua destilada. Se transfirieron 100 mL a un matraz aforado de un litro y se completó el volumen con agua destilada, 1 mL de esta disolución contiene 0,01 mg de cromo.

La curva de calibrado se obtiene con las concentraciones, 0, 10, 20, 50, 80 y 100 μg de cromo/100 mL que corresponden a 0, 1, 2, 5, 8 y 10 mL, respectivamente, de la solución estándar de cromo. Para el trazado de la curva de calibrado se procedió de la forma siguiente:

1. Se tomó el volumen de solución estándar correspondiente, en un matraz erlenmeyer de 250 mL de volumen y se adicionaron 25 mL de la solución de fosfato trisódico-hidróxido sódico (esta solución se preparó disolviendo 50 g de Na_3PO_4 y 40 g de NaOH en 1 litro de agua destilada) y 25 mL de la solución de ácido sulfúrico diluido (H_2SO_4) 1:3 mezclando el conjunto perfectamente.

2. A la solución anterior se adicionó, en el siguiente orden: 2 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4) 1:3, 2 mL de nitrato de plata (AgNO_3) al 2%, 5 mL de persulfato amónico $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ al 30% y 1 gota de permanganato potásico (KMnO_4) 0,1 N.

3. Esta nueva solución se llevó a ebullición hasta descomponer el exceso de persulfato y se continuó el tiempo necesario para reducir el volumen a unos 60-70 mL.

4. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se transvasó a un matraz aforado de 100 mL de volumen, lavando con agua destilada.

5. Se adicionaron 3 mL de solución de difenilcarbazida y se completó el volumen con agua destilada. Esta solución se preparó disolviendo 0,25 g de difenilcarbazida en 25 mL de acetona (CH_3COCH_3). Se adicionaron 5 mL de ácido acético glacial (CH_3COOH), se mezcló bien y se guardó en el frigorífico hasta su posterior utilización.

6. Una vez añadidos todos los productos se dejó en reposo el matraz durante 2 minutos, para el desarrollo del color y se midió a continuación la absorbancia de la disolución a una longitud de onda de 560 nm, se utilizó una cubeta de 1 cm de paso de luz. El espectrofotómetro utilizado fue de la marca HACH, modelo DR/3000. La curva de calibrado se obtiene representando cada absorbancia en función de concentración de cromo, expresada en $\mu\text{g}/100\text{ mL}$. La Figura 2 muestra la curva de calibrado obtenida.

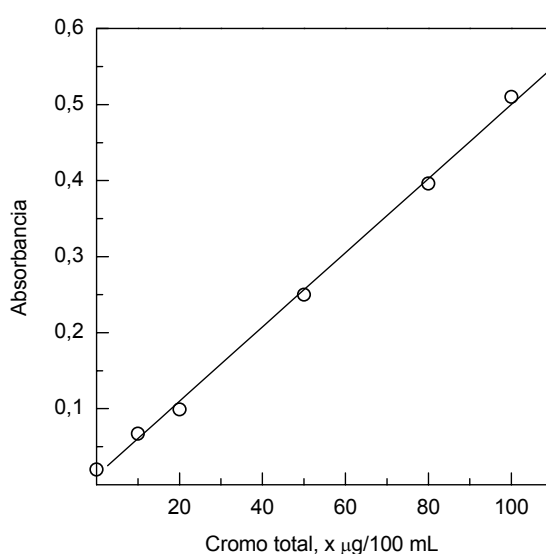


Figura 2. Curva de calibrado para la determinación del cromo total (CrT) en la hojalata B, utilizando el método de la difenilcarbazida. Se utilizó una solución patrón de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Una vez obtenida la curva de calibrado se procedió de la siguiente manera para la determinación del cromo total en la hojalata de tres piezas (hojalata B) [82].

1. Se cortaron probetas cuadradas de dimensiones $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ de las láminas suministradas por la *Empresa Aceralia, SA*.

2. Se doblaron las esquinas de la probeta de forma que, introducidas en un vaso de precipitados, sólo éstas queden en contacto con el cristal.

3. Se cubrió la muestra con 25 mL de la solución de fosfato trisódico-hidróxido sódico.

4. Se calentó a ebullición y se mantuvo hirviendo durante 2 minutos.

5. Se decantó la solución en un matraz erlenmeyer de 250 mL de volumen, efectuando los lavados necesarios con agua destilada.

6. Se cubrió nuevamente la muestra con 25 mL de ácido sulfúrico diluido y se hirvió durante 2 minutos.

7. Se decantó la solución sobre el mismo matraz de 250 mL de volumen donde se recogió la solución de fosfato trisódico-hidróxido sódico, efectuando los lavados necesarios.

8. Se adicionó a la solución resultante 2 mL de ácido fosfórico, 2 mL de nitrato de plata y 5 mL de persulfato amónico y 1 gota de permanganato potásico.

9. Se llevó a ebullición hasta descomponer el exceso de persulfato y se continuó el tiempo necesario para reducir el volumen a unos 60-70 mL.

10. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se transvasó a un matraz aforado de 100 mL de volumen, lavando con agua destilada.

11. Se adicionaron 3 mL de solución de difenilcarbazida y se completó el volumen con agua destilada.

12. Se dejó en reposo durante 2 minutos para el desarrollo del color y se midió a continuación en el espectrofotómetro de la marca HACH, modelo DR/3000, la absorbancia de la disolución a una longitud de onda de 560 nm, con una cubeta de 1 cm de paso de luz.

El contenido de cromo en la muestra se obtiene a partir de la curva de calibrado, expresándose los resultados en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

3.2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

También se utilizó la técnica de espectroscopía de absorción atómica (AAS). Se cortaron probetas de hojalata de 50 mm de diámetro ($19,63 \text{ cm}^2$ de superficie) y se desengrasaron con acetona. El cromo se determinó utilizando 10 mL de ácido clorhídrico 6,0 M, calentado a 300°C durante 30 segundos. El cromo extraído se analizó mediante la técnica AAS, utilizando un equipo Unicam 9100 con 5 cm de paso óptico. El cromo se determinó mediante una llama de óxido de nitrógeno/acetileno ($\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$) a una longitud de onda de 357,9 nm, utilizando una curva de calibración obtenida en condiciones experimentales idénticas.

3.3 MEDIDAS DE ÓXIDO DE ESTAÑO EN LA HOJALATA SIN PASIVAR

Para asegurar que la hojalata sin pasivar no tenía ningún tipo de capa de pasivado, ni se habían formado óxidos de estaño que pudieran contribuir a su protección, se utilizó el método coulombimétrico propuesto por *Britton* [83] para calcular el óxido de estaño presente en la hojalata sin pasivar. Los óxidos de estaño se reducen a partir de una corriente catódica en una solución libre de oxígeno e inerte a los óxidos de estaño. La progresión de la reducción de los óxidos se controla a partir de medidas de potencial, y la intensidad necesaria para la total reducción sirve como medida de los óxidos que hay en la superficie.

Para ello, se empleó como electrolito una solución tampón de fosfato de sodio con un pH próximo a la neutralidad, se burbujeó durante 30 minutos, nitrógeno de elevada pureza para eliminar el oxígeno presente en la solución, durante la realización del ensayo se continuó burbujeando nitrógeno. El contra electrodo fue de platino. El electrodo de trabajo fue la hojalata sin cromo; se cortó una muestra de $2 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$, se

limpió con acetona y se dejó secar al aire, después se dejó libre una superficie de 1 cm^2 y el resto se protegió con cinta adhesiva y se hizo la conexión eléctrica con un alambre de cobre. La densidad de corriente aplicada fue de $25\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante un tiempo de 360 segundos.

Las medidas se representan en una gráfica de potencial frente a tiempo y se observa el número de rellanos que se producen. Es frecuente que haya dos o tres rellanos, los dos primeros se observan a 0,6 y 0,7 V_{ECS} , y corresponden a la reducción de los óxidos de estaño(II) y óxidos de estaño(IV). El tercer rellano es poco frecuente en la hojalata electrolítica, y corresponde a la oxidación de las caras de un cristal.

En vista de la incertidumbre de la composición de los óxidos de estaño, comúnmente se da el resultado como una reducción en mC/cm^2 , correspondiendo al intervalo de tiempo desde los dos puntos de inflexión

3.4 PASIVADO DE LA HOJALATA UTILIZANDO NITRATO DE CERIO

Utilizando ensayos galvanostáticos, se depositó en el laboratorio una capa de sales de cerio sobre la hojalata sin pasivar. Se aplicó una densidad de corriente de $1 \times 10^{-3}\text{ A}/\text{cm}^2$ durante un tiempo de 30 segundos. El electrolito utilizado fue nitrato de cerio $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$ de concentración 10000 ppm en agua destilada o 2-butoxietanol como disolvente. La temperatura del ensayo en la electrodeposición fue de $25\text{ }^\circ\text{C}$.

3.5 ESPESOR DE LA CAPA DE CERIO

Para calcular el espesor de la capa pasiva de cerio formada después de la electrodeposición, se empleó el método estándar culombimétrico [84]. El espesor de la capa se determinó midiendo la cantidad de electricidad (culombios) requerida para disolver la capa anódicamente.

La densidad de corriente aplicada fue de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante un tiempo de 50 segundos. El electrolito utilizado fue una solución de borax (ácido bórico-borato sódico) de pH 9,0. Se utilizó la ecuación siguiente:

$$\delta = \frac{i \times t \times M}{n \times S \times F \times \rho} \quad (8)$$

donde i es la densidad de corriente (A/cm^2) aplicada $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; t es el tiempo (segundos), en la presente investigación 50 segundos; M es la masa molecular; n el número de electrones de valencia; S es la superficie de la probeta (cm^2); F es la constante de *Faraday* 96500 C/mol ; y ρ es la densidad (g/cm^3).

3.6 ELECTRÓLITO

El electrolito utilizado para los ensayos electroquímicos fue una solución tampón cítrico-citrato $0,1 \text{ M}$, pH 4,3, preparada con ácido cítrico hidratado y citrato sódico dihidratado, grado reactivo para análisis, de la marca *Probus*, y agua destilada. En los ensayos electroquímicos se utilizó un volumen de electrolito de 500 mL . La célula utilizada en los ensayos electroquímicos fue del “*tipo Green*” descrita en la norma ASTM G-5 [85].

Con el objeto de realizar los ensayos lo más próximos a las condiciones de servicio, se desaireó el electrolito utilizando nitrógeno de elevada pureza ($>99,9995\%$) N° 765589, suministrado por la *Empresa Carburos Metálicos, SA*, 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante su realización. Todos los ensayos, salvo que se diga lo contrario, se realizaron a la temperatura de 25°C .

3.7 MÉTODO GRAVIMÉTRICO

Se determinó la velocidad de corrosión gravimétricamente mediante pérdida de peso. Se cortaron muestras de la hojalata sin pasivar, de la hojalata A y de la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio. Se limpiaron con acetona y se dejaron secar al aire. Se

pesaron y se protegieron los bordes con cinta adhesiva. Se introdujeron en una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M y a pH 4,3, se burbujeó nitrógeno de elevada pureza durante las 24 horas primeras del ensayo y se fueron sacando las probetas a las 24, 48, 72, 96 y 168 horas de ensayo. Se volvieron a pesar y se calculó la diferencia entre los pesos inicial y final.

La velocidad de corrosión, mg/dm^2 día (mdd), se obtuvo introduciendo los datos obtenidos en la expresión siguiente:

$$\text{mdd} = \frac{k \times W}{S \times t \times \rho} \quad (9)$$

donde k es una constante de valor $2,4 \times 10^6$; W es la pérdida de peso (gramos); ρ es la densidad (g/cm^3); t es el tiempo de inmersión (horas); y S es la superficie (dm^2).

3.8 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Se utilizaron tres técnicas electroquímicas para el estudio de las distintas muestras de hojalata: la hojalata sin pasivar, la hojalata de dos piezas (hojalata A), la hojalata de tres piezas (hojalata B), la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio, y la hojalata pasivada con nitrato de cerio y 2-butoxietanol:

- (a) Método galvanostático para hacer crecer la capa de cerio.
- (b) Se obtuvieron curvas de polarización anódica y catódica, esta última solo en el caso de la hojalata pasivada con cerio para determinar las distintas especies presentes en la capa de pasivado.
- (c) Medidas de impedancia en el potencial de corrosión y polarizando la probeta a distintos potenciales.

3.8.1 CURVAS GALVANOSTÁTICAS

Para la formación de la capa de pasivado con sales de cerio se hicieron curvas galvanostáticas. El electrolito fue una solución de nitrato de cerio $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$ en agua destilada, con una concentración de 10000 ppm de dicha sal.

También se realizó la electrodeposición con un electrolito de solución de nitrato de cerio $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$ de concentración 10000 ppm en 2-butoxietanol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$) al 98% en volumen para mejorar las características de la capa de pasivado, ya que al barnizar la hojalata pasivada con cerio en agua destilada se observan ampollas; en la bibliografía se indica que añadiendo un compuesto orgánico se evita esta formación [42,71].

Se estudió también el pasivado con sales de cerio, se utilizó nitrato de cerio de concentración 10000 ppm en agua destilada, a una temperatura de 50 °C durante un tiempo de 10 segundos, para este caso sólo se hizo impedancia.

Se cortaron probetas de 2 cm × 4 cm, se limpiaron con acetona y se dejó descubierta una superficie de 1 cm², el resto se protegió con cinta aislante y se hizo el contacto eléctrico con un alambre de cobre. Los ensayos se realizaron en un vaso de precipitados de 250 mL añadiendo 150 mL de electrolito. Se utilizó una configuración de dos electrodos, el electrodo de trabajo fue la hojalata sin pasivar y el contra electrodo fue de platino.

A continuación se hizo pasar una densidad de corriente de 10^{-3} A/cm² durante 30 segundos, formándose así una capa de pasivado de cerio de color amarillo claro sobre la superficie. En el caso de la hojalata pasivada con nitrato de cerio a una temperatura de 50 °C, el tiempo de electrodeposición fue de 10 segundos.

3.8.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN ANÓDICA

Una curva de polarización anódica es un ensayo acelerado de laboratorio que permite realizar una evaluación rápida, sencilla y de gran sensibilidad del comportamiento de un material frente a un medio determinado, y caracterizarlo desde el punto de vista de la corrosión, norma ASTM G-61 [86].

Se utilizó un potenciostato/galvanostato de la marca EG&G PARC, modelo 273 A, controlado por un ordenador personal IBM y el programa de EG&G, 352 SoftcorrTM II, a través del que se capturaban y procesaban los datos. Se utilizó la configuración de tres electrodos: (1) el electrodo de trabajo fue una hojalata, (2) el contra electrodo fue una malla de platino con una superficie mucho mayor que la del electrodo de trabajo ($\sim 36 \text{ cm}^2$), y (3) como referencia se utilizó un electrodo saturado de calomelanos (ECS). En la configuración también se utilizó un dispositivo para burbujear nitrógeno antes de comenzar el ensayo y durante la realización del mismo.

En general, con el aumento de la densidad de corriente, y si no sobreviene antes la pasivación, se llega a un punto en el que el proceso anódico queda restringido por la máxima velocidad de difusión que permite a los cationes abandonar la superficie anódica y que puede estar condicionada por factores externos como la solubilidad de la sal formada entre los iones del metal y los presentes en el electrolito, por la velocidad de llegada de aniones formadores de complejos, o por la de moléculas de agua de hidratación en medios altamente anhidridos. El cambio de pendiente en la curva de polarización anódica se produce, por tanto, debido a la aparición de fenómenos de pasivación, o bien como consecuencia de haberse alcanzado la corriente límite de difusión.

A potenciales superiores, si se alcanza el correspondiente a la oxidación del disolvente de acuerdo con el equilibrio



de nuevo, se observará paso de corriente, ahora como consecuencia del intercambio de electrones correspondiente al equilibrio descrito.

Si un metal estuviera pasivo al comenzar el trazado de la curva se registraría sólo el trazado correspondiente a la formación de oxígeno a partir del agua una vez alcanzado el potencial para este equilibrio electroquímico.

Una vez pasivada la hojalata con nitrato de cerio, se hicieron curvas de polarización para cada uno de los materiales, desde $-1,0 \text{ V}_{\text{ECS}}$ hasta $1,0 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

Las probetas de hojalata se prepararon cortando muestras de las láminas, de un tamaño aproximado de $2\text{ cm} \times 4\text{ cm}$, se limpiaron con acetona y se dejaron secar al aire. El área expuesta del electrodo de trabajo fue de 1 cm^2 . El contacto eléctrico se realizó con un alambre de cobre. Las medidas se llevaron a cabo en solución tampón cítrico-citrato $0,1\text{ M}$ a pH 4,3, $25\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura, y con una velocidad de polarización de $0,4\text{ mV/s}$.

3.8.3 CURVAS DE POLARIZACIÓN CATÓDICA

Una vez pasivada la hojalata con nitrato de cerio, se hicieron curvas de polarización catódica para ver los potenciales de reducción y así identificar los posibles estados de oxidación de los elementos que componen la capa pasiva. Para este ensayo se utilizó una celda de tres electrodos, el de platino como contra electrodo, el de trabajo es la probeta a ensayar y el de referencia es de calomelanos. Sólo se realizó en la rama catódica desde el potencial de corrosión hasta $-1,3\text{ V}_{\text{ECS}}$ en una solución tampón de borato sódico y ácido bórico (borax) $0,1\text{ M}$ y pH 9, a una velocidad de polarización de $0,4\text{ mV/s}$. Se observaron dos picos, uno a $-0,7\text{ V}_{\text{ECS}}$ y otro a $-0,8\text{ V}_{\text{ECS}}$, aproximadamente.

Se repitió el experimento introduciendo nitrógeno 30 minutos antes y durante el ensayo y se observaron resultados diferentes, en este último caso sólo se observó un pico a $-0,7\text{ V}_{\text{ECS}}$, el segundo pico apenas se observaba.

3.9 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Se realizaron medidas de impedancia para cada material a distintos potenciales. Se prepararon muestras de las hojalatas, se cortaron y se limpiaron con acetona, el área expuesta del electrodo fue de 1 cm^2 . Las medidas se llevaron a cabo en solución tampón cítrico-citrato $0,1\text{ M}$ a pH 4,3 y $25\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura. En el caso de la hojalata de dos piezas (hojalata A) también se hicieron las medidas a dos valores de pH 6,5 y 8,1. Así mismo, se realizaron medidas de impedancia para la hojalata pasivada con nitrato de cerio a una temperatura de 50

°C y para la hojalata pasivada con cerio en agua destilada y barnizada con una resina epoxifenólica.

Se utilizó un Analizador de Frecuencia Solartron, modelo 1250, imponiendo una señal sinusoidal con una amplitud de 5 mV en un intervalo de frecuencias de 10^4 a 10^{-3} Hz, con un barrido de frecuencia de 5 pasos/década. La solución se desaireó pasando nitrógeno de elevada pureza durante 30 minutos antes del ensayo y durante la realización del mismo.

3.10 MEDIDA DE LAS PROPIEDADES DE ESTADO SÓLIDO

Las propiedades de adherencia entre un barniz y el sustrato metálico dependen de las características físico-químicas de la interfase polímero/sustrato, siendo una consecuencia de la saturación de las energías de la superficie del sustrato y la capa orgánica. Así, las características de estado sólido de la superficie del sustrato, por ejemplo, su conductividad eléctrica, son un parámetro importante para conseguir una buena adherencia entre el polímero orgánico y el sustrato metálico.

Los materiales metálicos, a menudo, presentan una superficie en la que están presentes óxidos no estequiométricos, de naturaleza amorfa o con una estructura policristalina, los cuales tienen vacantes aniónicas y catiónicas y, por lo tanto, con propiedades semiconductoras.

Por esta razón, se estudiaron los efectos de los tratamientos de pasivado utilizando medidas de impedancia (variación de la capacidad frente al potencial) para determinar las propiedades semiconductoras de las capas de conversión. Mediante este procedimiento es posible determinar el tipo de semiconducción por electrones (*tipo n*) o semiconducción por vacantes catiónicas (*tipo p*). El ensayo consiste en determinar la capacidad eléctrica de las muestras en contacto con una solución electrolítica a distintos potenciales.

Este estudio se llevó a cabo con la hojalata sin pasivar; con la hojalata A a distintos pH; con la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio; y con la hojalata pasivada con nitrato de cerio y 2-butoxietanol a 25 °C de temperatura. En éste último caso se estudiaron, también, las temperaturas de 35 y 45 °C.

3.11 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

Se realizaron medidas de análisis de superficie utilizando la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) conocida también como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

La fotoionización es el proceso físico que fundamenta la técnica XPS. Cuando un haz monocromático de fotones incide sobre un material arranca electrones por efecto fotoeléctrico, siendo la energía cinética de estos elementos igual a la diferencia entre la energía del fotón absorbido y la de ligadura del electrón del átomo, según la fórmula

$$E_c = h\nu - E_e \quad (11)$$

donde E_c es la energía cinética con que es emitido el electrón; E_e es la energía de enlace del electrón; y $h\nu$ es la energía de la radiación electromagnética incidente, en este caso del fotón de rayos X.

Como se puede comprobar en la Ecuación (11), para conocer la energía de enlace es necesario conocer la energía de los rayos X incidentes. En el espectrómetro de XPS se suele utilizar una fuente de rayos X con un ánodo de magnesio o aluminio, cuyas líneas K_α tienen una energía de 1253,6 y 1483,6 eV, respectivamente.

Las energías de ligadura (“binding energy” (BE), en lengua anglosajona) de los elementos dependen fundamentalmente del átomo al que pertenecen, con lo cual la técnica de XPS permite identificar los elementos presentes en la muestra. Pero, además, estas energías de enlace sufren pequeños desplazamientos, por lo general del orden de unos pocos eV, en función del estado de oxidación del elemento y de los átomos que le rodean, lo que permite la identificación de compuestos químicos presentes en la muestra.

Además de los electrones emitidos por un proceso fotoeléctrico, cuando se somete la muestra a la acción de los rayos X se emiten otros electrones por varios procesos distintos: electrones Auger, satélites, etc. De ellos, los más interesantes desde el punto de vista de la identificación del estado químico de los elementos presentes en la muestra, son los electrones Auger. El proceso Auger consiste en la desexcitación no radiactiva de un átomo que ha sido

previamente ionizado en un nivel interno. El hueco dejado por el electrón expulsado en dicha ionización es ocupado por un electrón de un nivel superior que, en su caída al nivel inferior, transfiere su energía a otro electrón de un nivel que es expulsado (electrón Auger) del átomo con una energía determinada. Estos electrones darán lugar a picos en el espectro de XPS. Como se puede comprender por el proceso de emisión, la energía cinética de estos electrones es independiente de la radiación incidente, y sólo depende de los niveles energéticos implicados en el proceso.

Aunque los rayos X tienen una gran penetración en los sólidos, el XPS sólo proporciona información de las capas más externas del material metálico, lo que desde un punto de vista cuantitativo, equivale a espesores comprendidos entre una y diez monocapas (los 10 primeros nanómetros). Esto se debe a que los fotoelectrones extraídos pueden chocar contra los otros átomos que forman el sólido, perdiendo parte o toda su energía. Por ello, sólo los electrones extraídos de las capas más externas escapan de la superficie del sólido sin perder su energía original, y por tanto, la información sobre el nivel energético del que proceden. El análisis proporciona información semicuantitativa sobre la composición elemental (exceptuando el hidrógeno y helio, que no emiten electrones Auger) de la superficie de un sólido, y el estado químico de cada elemento.

Para la realización de los ensayos se utilizó el equipo multitécnica de análisis de superficie XPS y AES, con un espectrómetro VG Microtech, modelo MT 500, fabricado por *Fisons Instruments* y adquirido por el *Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)*. En los estudios de XPS se utilizó una fuente de rayos X con un ánodo de magnesio $K\alpha_{1,2}$ ($h\nu = 1253,6$ eV), operando a un voltaje de 15 kV y una corriente de emisión de 20 mA. Durante el experimento la presión de trabajo en la cámara de análisis de ultra vacío, UHV (Ultra-High Vacuum) se mantuvo inferior a 1×10^{-9} Torr. Se registraron los niveles del C 1s, O 1s, Sn 3d, Cr 2p y Ce 3d. Como patrón interno para corregir los desplazamientos de los picos debidos a la carga eléctrica de la muestra se utilizó el pico de C 1s, atribuible a la contaminación, a una energía de 284,6 eV. Todas las energías de ligadura se midieron respecto a esta energía.

Para la adquisición y procesado de datos se utilizó el programa VGX900XI, que utiliza una interfase entre el espectrómetro y el ordenador. La utilización del ordenador permite la

acumulación sucesiva de espectros en el mismo intervalo de energías, con lo que se mejora la relación señal/ruido registrada experimentalmente. El área de la muestra analizada fue de aproximadamente 1 cm^2 .

Dado el carácter superficial del XPS, si se quiere obtener información en profundidad es necesario recurrir a técnicas complementarias. En la presente investigación se ha utilizado el decapado de la superficie por bombardeo con iones argón (“sputtering” en lengua anglosajona). Esta técnica consiste en bombardear la superficie de la muestra con iones acelerados por medio de un cañón de iones; parte de estos iones transfieren su energía a los átomos superficiales, haciendo que abandonen la superficie de la muestra. Así, por medio de esta técnica se pueden ir eliminando capas de la superficie y hacer sucesivos análisis por XPS de las nuevas superficies expuestas. Las principales desventajas que presenta esta técnica son, por un lado, que es una técnica destructiva y, por otro, que debido a la energía con la que inciden los iones sobre la superficie se puede alterar el estado de oxidación de los elementos.

Para la limpieza de la superficie metálica mediante bombardeo (sputtering) con iones argón y tratar de realizar un análisis en profundidad de la superficie metálica, mediante la realización de perfiles topográficos (*depth profiles*) de composición elemental, se utilizó un cañón de iones EX05 con unidad de barrido para rastrear el haz. Este cañón de iones argón incorporado al equipo de XPS tiene un voltaje de 5 kV, una corriente de emisión de 10 mA y una presión de trabajo de argón de $3\text{-}4 \times 10^{-7}$ Torr. El bombardeo de iones argón se utilizó a diferentes tiempos y a continuación se realizaron los espectros generales de XPS y de alta resolución para los elementos de interés indicados anteriormente. La velocidad de bombardeo se obtuvo utilizando una muestra de tántalo cubierta de una capa de óxido Ta_2O_5 de espesor conocido. La velocidad de bombardeo resultó ser de aproximadamente $5 \text{ \AA}/\text{minuto}$.

En general, para obtener información cuantitativa a partir de los espectros de XPS de alta resolución es necesario eliminar la contribución de los fotoelectrones producidos por dispersión inelástica (*background*) de los fotoelectrones producidos intrínsecamente por efecto fotoeléctrico. De entre los modelos existentes para el background, en la presente investigación se utilizó el método no lineal propuesto por Shirley y ya empleado por otros autores [87,88].

El espectro obtenido experimentalmente para cada elemento es, en realidad, una envolvente que incluye las contribuciones de las líneas espectrales correspondientes a los distintos compuestos presentes en la muestra. Por medio del programa XPSPEAK, versión 4.1 (Raimund W. Kwok, Universidad de Hong Kong), se determinaron las componentes del espectro de cada elemento. Cada componente es una curva definida por una función producto de *Gaussiana* y *Lorentziana*, en distintas proporciones. En el presente estudio la proporción *Gaussiana/Lorentziana* utilizada fue variable entre los distintos elementos, manteniéndose constante entre las componentes de cada pico y para cada elemento a lo largo de los distintos ensayos. Las energías de ligadura y las anchuras a la mitad de la altura total (FWMH, Full Width at Half Maximum) son características de cada compuesto, y se tomaron de la literatura.

3.12 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ENERGÍAS DISPERSIVAS DE RAYOS X (EDX)

En la técnica de microscopía electrónica de barrido SEM (Scanning Electron Microscopy) un haz fino de electrones se acelera mediante un potencial eléctrico. Por medio de campos magnéticos el haz de electrones es focalizado en una zona muy pequeña, y se realiza un barrido por toda la superficie de la muestra a estudiar. La interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra objeto de estudio origina electrones secundarios, electrones Auger, electrones retrodispersados, rayos X, etcétera. El estudio de cada uno de estos fenómenos, utilizando los detectores adecuados en cada caso, permitirá la obtención de distintos tipos de imágenes o el análisis de la superficie.

Se denominan electrones secundarios a aquellos electrones de la muestra que son expulsados al haber chocado con ellos de forma inelástica (es decir, transmitiéndoles parte de su energía) un electrón del haz incidente. Como en rigor no se puede distinguir entre electrones secundarios y electrones retrodispersados (se denominan retrodispersados aquellos electrones del haz incidente que "rebotan", al sufrir un choque elástico), se consideran secundarios aquellos electrones que tienen una energía menor de 50 eV y retrodispersados aquellos con una energía entre 50 eV y la energía de los electrones incidentes. La cantidad de electrones secundarios detectados para cada punto del barrido depende en gran medida de la morfología de la superficie de la muestra. Por ello, si se sincroniza el barrido del haz sobre la

muestra con el barrido de una pantalla, de tal forma que la luminosidad de cada pixel sea proporcional a la intensidad de electrones secundarios recibida, se obtiene una imagen de la morfología superficial de la muestra. De forma similar se puede obtener un registro fotográfico de las imágenes

En el análisis por energías dispersivas de rayos X, EDX (Energy Dispersive X-ray) un electrón del haz incidente en la superficie de la muestra puede invertir parte de su energía en expulsar un electrón de una capa interna de algún átomo de la misma. La vacante resultante es ocupada por otro electrón de una capa superior que, en su caída al estado de menor energía, puede producir la emisión de un rayo X fluorescente, lo que permite obtener la composición elemental de la muestra. La energía de estos rayos X depende de los niveles de energía implicados en la transición electrónica y, por lo tanto, es característica de cada elemento. Estos rayos X son detectados por medio de espectrómetros de dispersión de longitudes de onda o de dispersión de energías. El resultado es un espectro en el que aparecen picos correspondientes a las distintas emisiones de rayos X de los elementos presentes en la zona analizada. Como en el caso de las imágenes, la resolución lateral del análisis es muy alta, al depender fundamentalmente de la zona sobre la que se focaliza el haz de electrones. Por ello, esta técnica permite el análisis detallado de los distintos productos de corrosión presentes en la superficie de la muestra. El análisis de los elementos y la morfología se puede realizar de manera conjunta obteniéndose mapas de distribución (mapping) de los elementos presentes en la superficie y también perfiles de concentración de cada elemento.

Los ensayos SEM se realizaron con un equipo JEOL JXA-840 del *CENIM*. Este aparato contiene, también, un sistema Link AN 10000 para el análisis EDX. Se obtuvieron espectros y microfotografías de la topografía superficial de las muestras.

3.13 ADHERENCIA DEL BARNIZ

Para la evaluación de la fuerza de adhesión entre la capa de pasivado y el barniz se realizó el ensayo de “T-Peel” [89,90], como un ensayo de tracción, utilizando un equipo *Instron*. Las muestras para la prueba se prepararon cortando las láminas en 5 mm, después se

puso una cinta adhesiva termoplástica entre los dos paneles y se sometió a la presión y temperatura adecuada. Se pueden probar para la adherencia en húmedo y en seco, después de estar cuatro días en agua a 90 °C.

Este ensayo se realizó con la hojalata sin pasivar y con la hojalata A, haciéndose medidas de XPS en estos casos en la dos caras (A y B).

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 HOJALATA SIN PASIVAR

4.1.1 CURVA DE POLARIZACIÓN DE LA HOJALATA SIN PASIVAR

La Figura 3 muestra una curva de polarización de la hojalata sin pasivar obtenida en el intervalo de potencial entre $-1,0 V_{ECS}$ y $1,0 V_{ECS}$, utilizando como electrólito soporte una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. La velocidad de polarización utilizada fue de 0,4 mV/s. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno de elevada pureza (99,9995 %) durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo. El potencial de corrosión se define a $-0,684 V_{ECS}$.

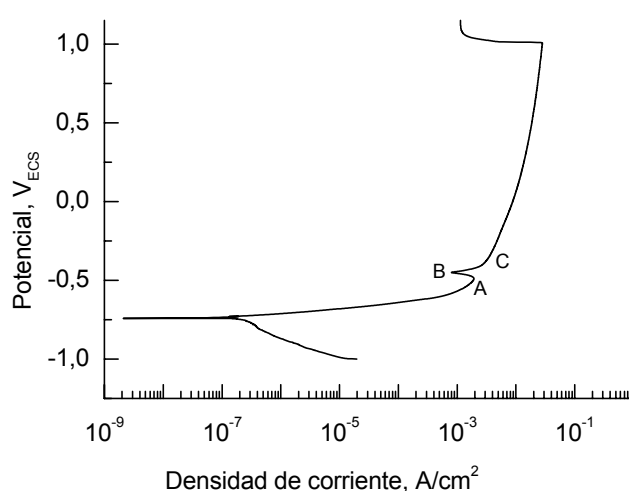


Figura 3. Curva de polarización de la hojalata sin pasivar en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura.

4.1.2 VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE LA HOJALATA SIN PASIVAR DETERMINADA GRAVIMÉTRICAMENTE

La Figura 4 muestra la variación de la velocidad de corrosión determinada mediante pérdida de peso, expresada en mg/dm^2 día (mdd), en función del tiempo de inmersión de la hojalata sin pasivar, utilizando una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante las primeras 24 horas del ensayo.

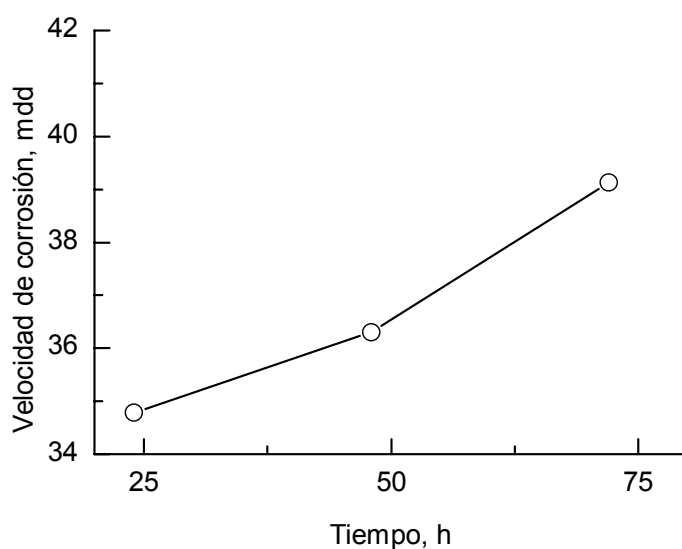


Figura 4. Velocidad de corrosión obtenida gravimétricamente de la hojalata sin pasivar en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura.

4.1.3 MEDIDAS DE IMPEDANCIA DE LA HOJALATA SIN PASIVAR

Las Figuras 5 y 6 muestran ocho diagramas de *Nyquist* de la hojalata sin pasivar obtenidos a distintos potenciales, utilizando una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo. En todos los diagramas de *Nyquist* se observa un comportamiento capacitivo, adicionalmente en la Figura 6 se observa que a medida que el potencial es más anódico se define un proceso de difusión a bajas frecuencias. En el potencial de corrosión, $-0,684 V_{ECS}$, (Figura 6c) y a $-0,6 V_{ECS}$ (Figura 6d) se define un proceso de adsorción a bajas frecuencias.

La Figura 7 muestra tres diagramas de *Nyquist* de la hojalata sin pasivar obtenidos a 1, 2 y 3 días de ensayo, utilizando una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la adquisición de las medidas de impedancia, el resto del tiempo se cerró herméticamente la célula electroquímica en la que se realizaron los ensayos. A un día de ensayo se observa un comportamiento capacitivo definiendo un semicírculo, a 2 y 3 días de ensayo se define un segundo proceso a bajas frecuencias.

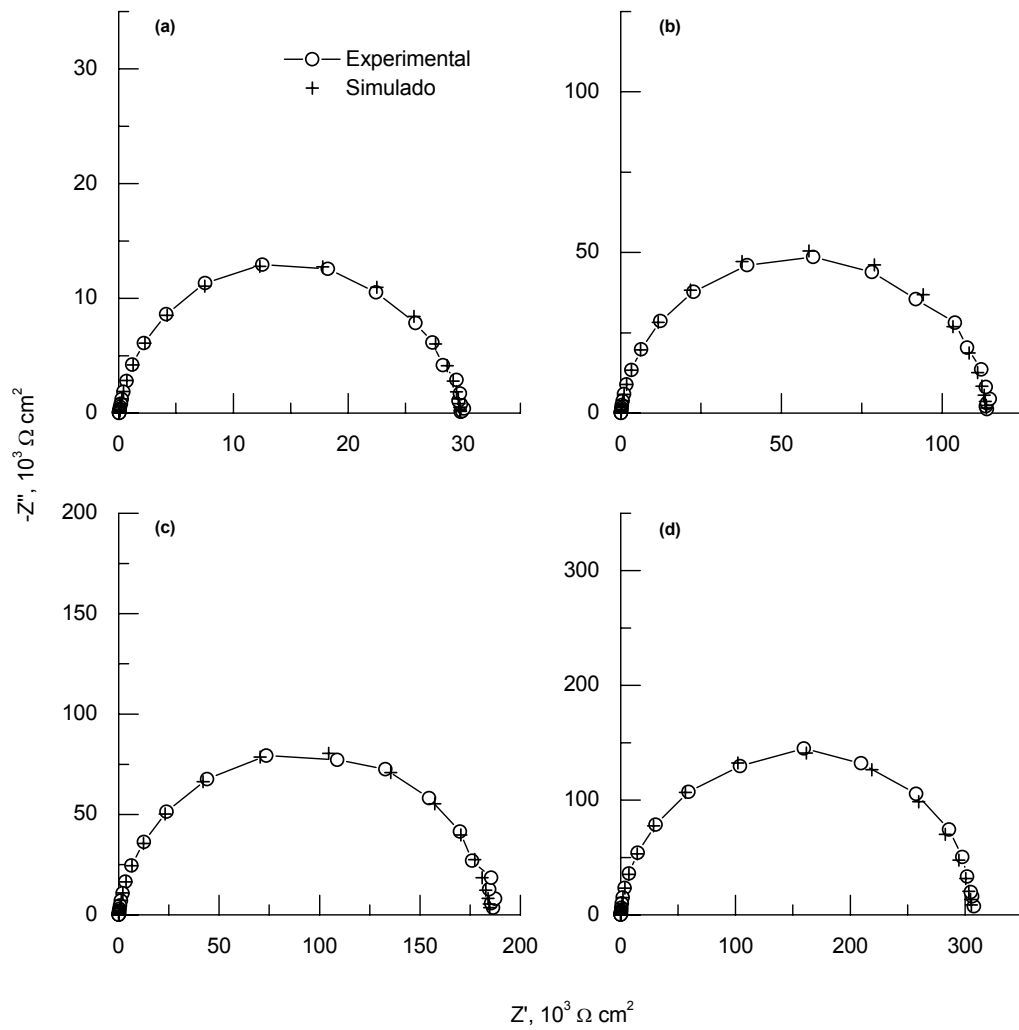


Figura 5. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata sin pasivar en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3, 25 °C, (a) $-1,0 V_{ECS}$, (b) $-0,9 V_{ECS}$, (c) $-0,85 V_{ECS}$ y (d) $-0,8 V_{ECS}$.

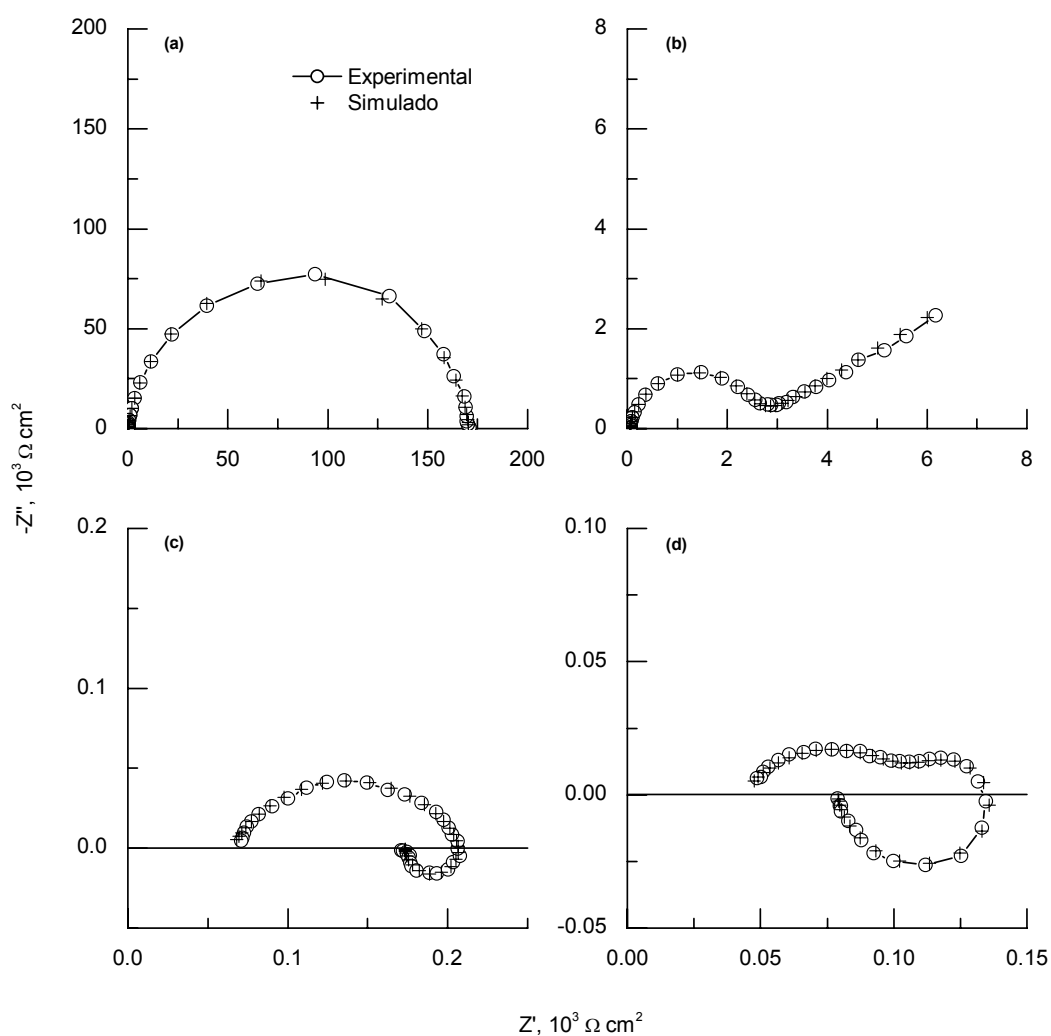


Figura 6. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata sin pasivar en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3, 25 °C, (a) $-0,75 V_{ECS}$, (b) $-0,7 V_{ECS}$, (c) $-0,684 V_{ECS}$ (E_{corr}) y (d) $-0,6 V_{ECS}$.

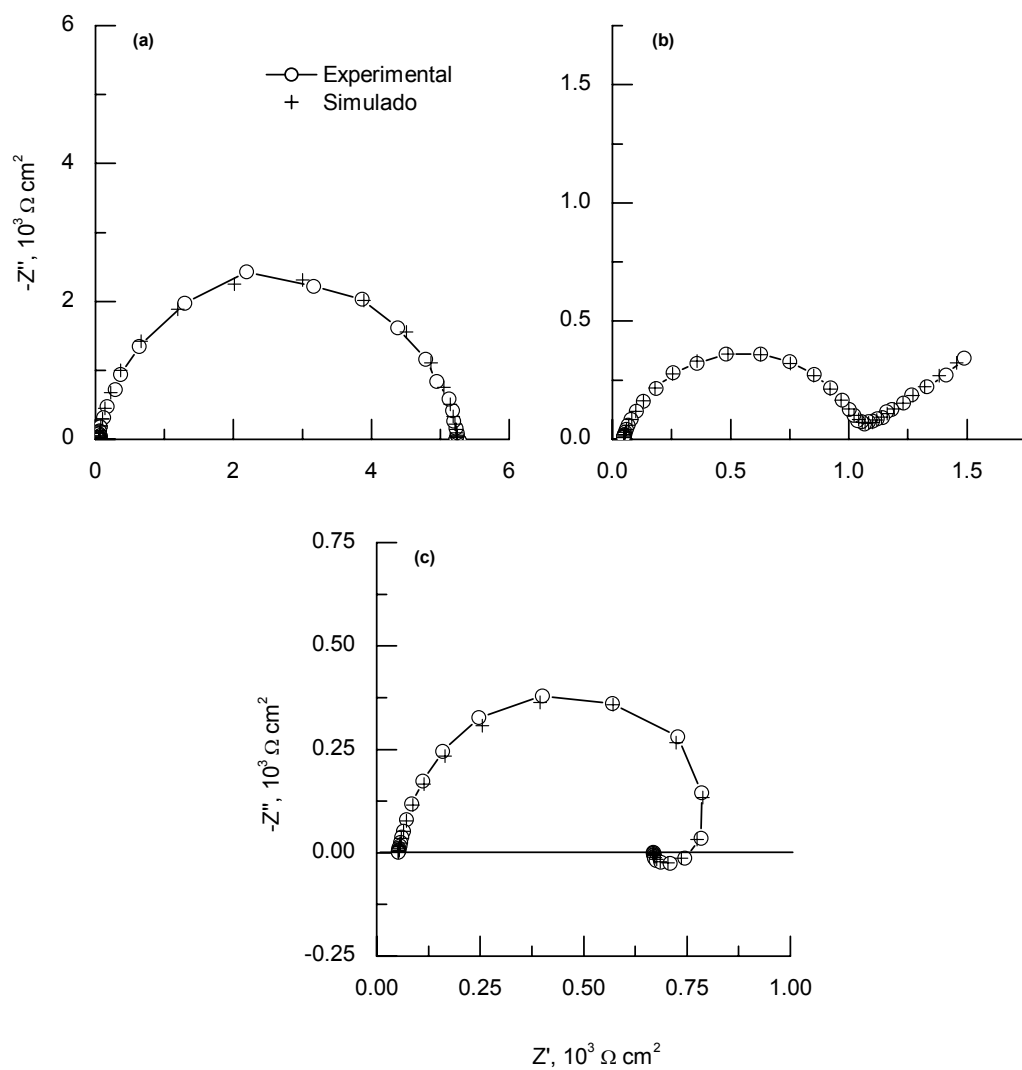


Figura 7. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata sin pasivar en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3, 25 °C, (a) 1, (b) 2 y (c) 3 días de ensayo.

4.1.4 MEDIDAS DE XPS DE LA HOJALATA SIN PASIVAR

Se realizaron medidas de XPS de la hojalata sin pasivar. El estudio consistió en determinar los estados de oxidación de los elementos y realizar un análisis a distintas profundidades mediante el decapado con iones argón.

La Figura 8 muestra un espectro XPS general de la hojalata sin pasivar en estado de recepción. Se observa la presencia de los picos correspondientes al carbono, oxígeno y estaño. Se debería indicar que el pico correspondiente al cromo no se observa en el espectro XPS. Este resultado, aunque es obvio, se puede asociar a que la hojalata sin pasivar estudiada está, efectivamente, exenta de cromo. Esta evidencia experimental de la ausencia de cromo es de gran importancia, debido a que en el proceso industrial de fabricación de la hojalata (realizado en la presente investigación por la *Empresa Aceralia, SA*) pueden quedar restos de sales de cromo remanentes del proceso habitual de obtención de hojalata.

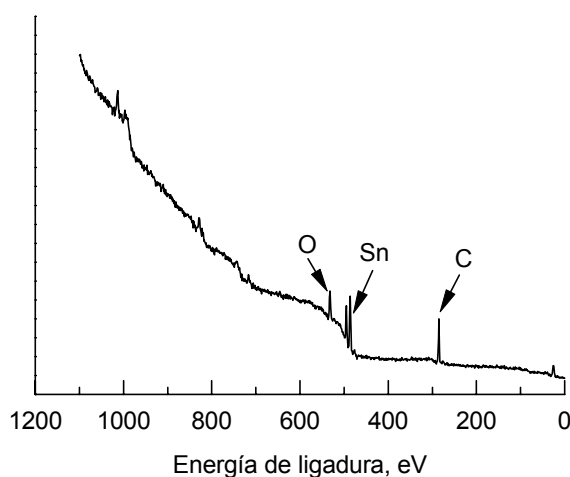


Figura 8. Espectro XPS general de la hojalata sin pasivar.

Para llevar a cabo un estudio más detallado de la evolución de los diferentes elementos y su estado de oxidación, se realizaron los espectros de alta resolución del C 1s, O 1s y Sn 3d_{5/2} que se muestran a continuación.

La Figura 9 muestra los espectros XPS de alta resolución del C 1s de una muestra original y después de 30 y 60 segundos de decapado (“sputtering”, en lengua anglosajona) con iones argón de la hojalata sin pasivar.

La Figura 10 presenta los espectros XPS de alta resolución del O 1s de una muestra original y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón de la hojalata sin pasivar.

La Figura 11 muestra los espectros XPS de alta resolución del Sn 3d_{5/2} de una muestra original y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón de la hojalata sin pasivar.

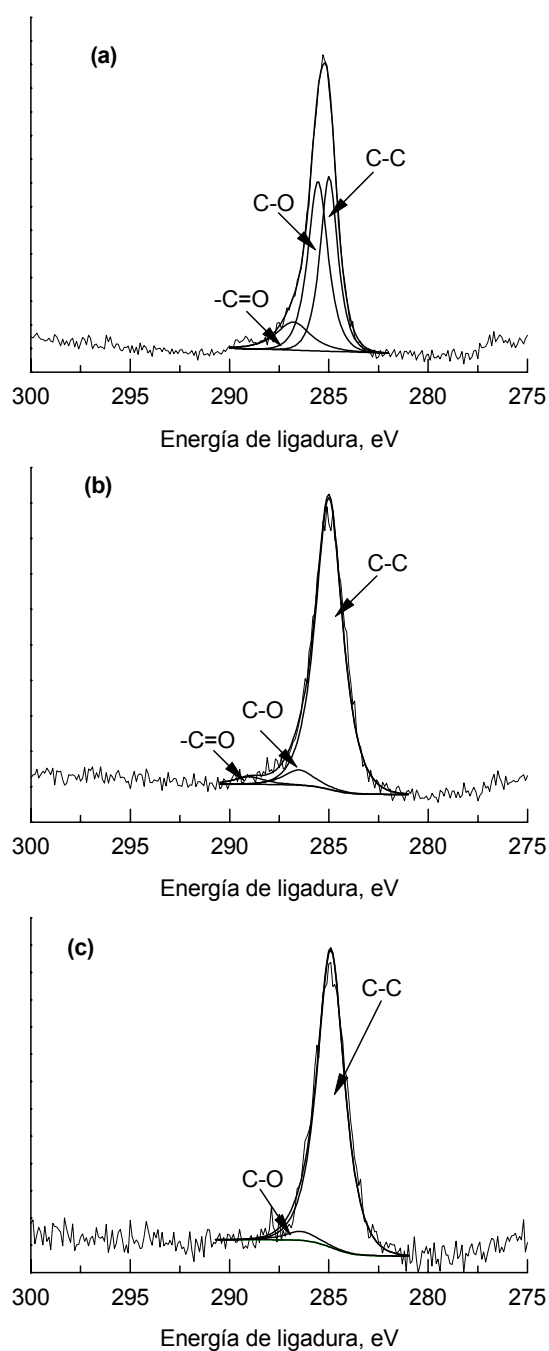


Figura 9. Espectros XPS de alta resolución del C 1s de la hojalata sin pasivar, (a) muestra original, (b) 30 y (c) 60 segundos de decapado con iones argón.

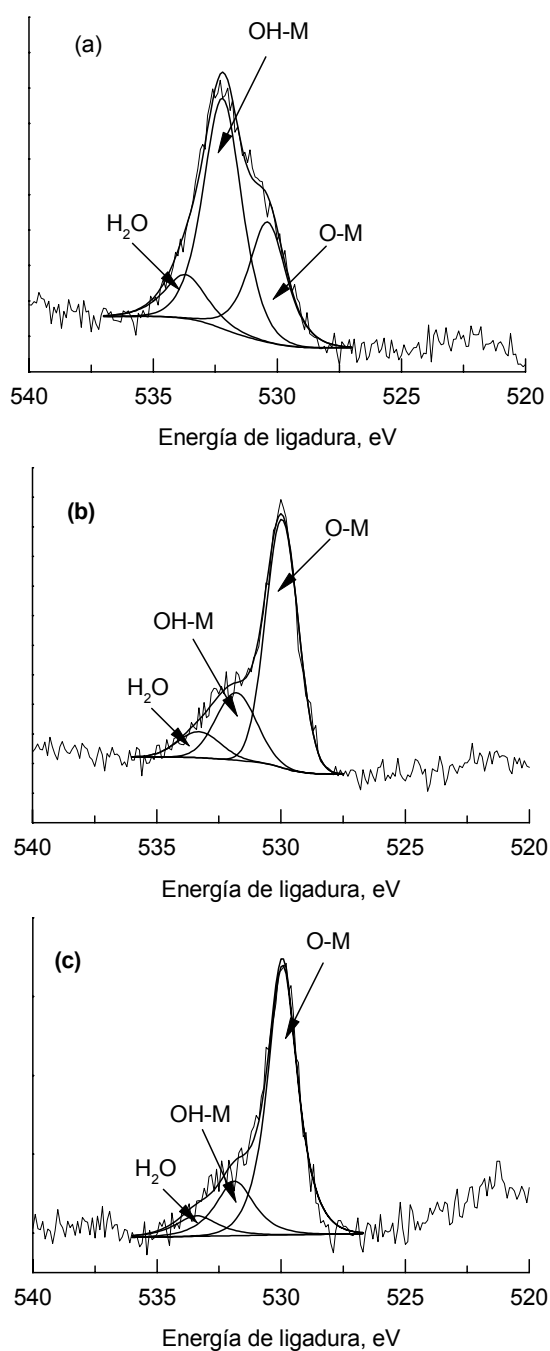


Figura 10. Espectros XPS de alta resolución del O 1s de la hojalata sin pasivar, (a) muestra original, (b) 30 y (c) 60 segundos de decapado con iones argón.

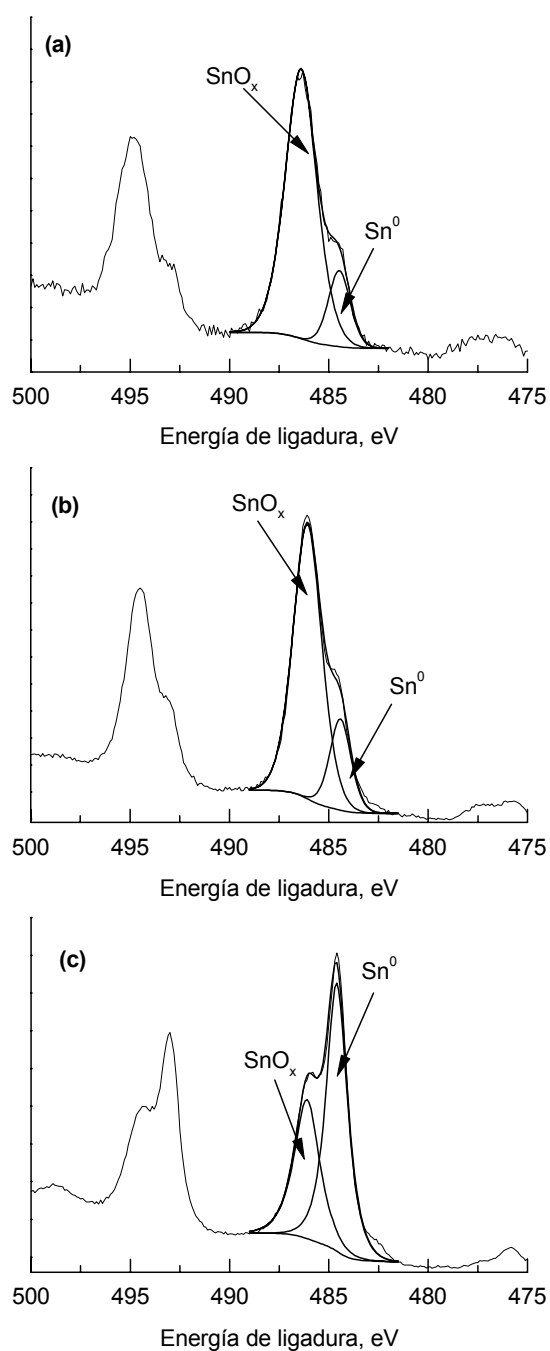


Figura 11. Espectros XPS de alta resolución del Sn $3d_{5/2}$ de la hojalata sin pasivar, (a) muestra original, (b) 30 y (c) 60 segundos de decapado con iones argón.

4.1.5 MEDIDAS DE SEM Y EDX DE LA HOJALATA SIN PASIVAR

En la Figura 12 se muestra una micrografía SEM de la hojalata sin pasivar y el espectro EDX de la zona de color blanco de la imagen SEM. La superficie presenta una morfología estriada. Como era de esperar, se observa la presencia de estaño y hierro como elementos mayoritarios. Se podría indicar que, al igual que se hizo notar anteriormente con la técnica XPS, ahora con la técnica EDX tampoco se observa la presencia de cromo. La Figura 12c presenta un espectro EDX de la zona de color negro de la imagen SEM (Figura 12a). Los elementos mayoritarios son hierro y estaño.

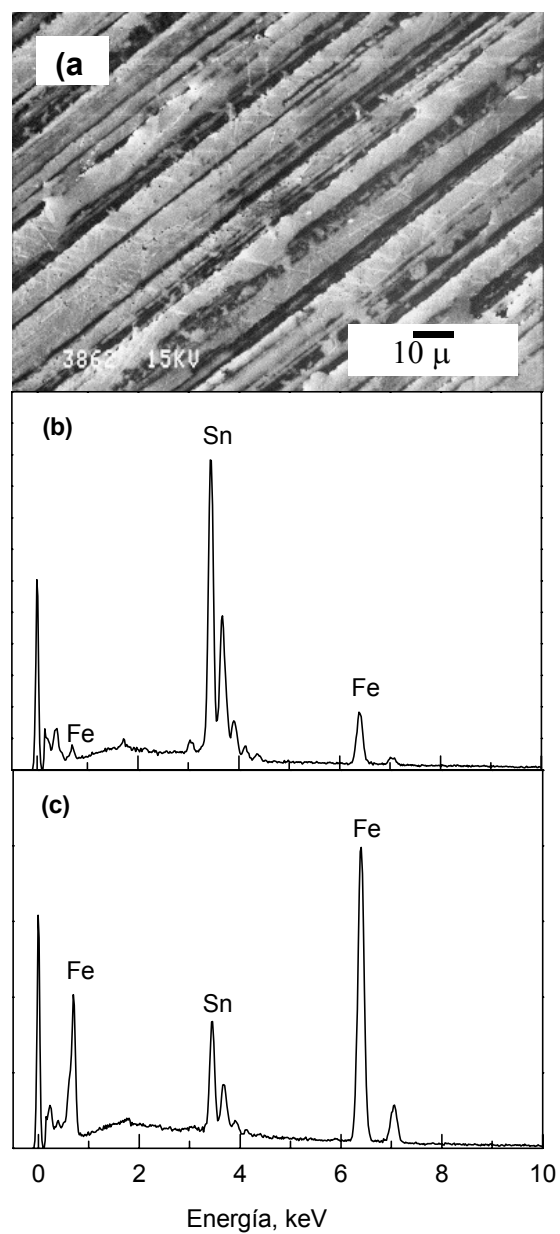


Figura 12. (a) Micrografía SEM y espectros EDX de una zona de color (b) claro y (c) oscuro de la figura de SEM de la hojalata sin pasivar.

4.2 HOJALATA SIN PASIVAR Y BARNIZADA

4.2.1 MEDIDAS DE XPS DE LA HOJALATA SIN PASIVAR BARNIZADA Y SOMETIDA AL ENSAYO DE ADHERENCIA

Se realizaron medidas de XPS de probetas de hojalata sin pasivar que habían sido barnizadas y, posteriormente, sometidas al ensayo de adherencia. El barniz utilizado fue una resina epoxifenólica convencional.

La Figura 13 muestra un esquema de la probeta utilizada en el ensayo de adherencia “T-peel test” [89,90].

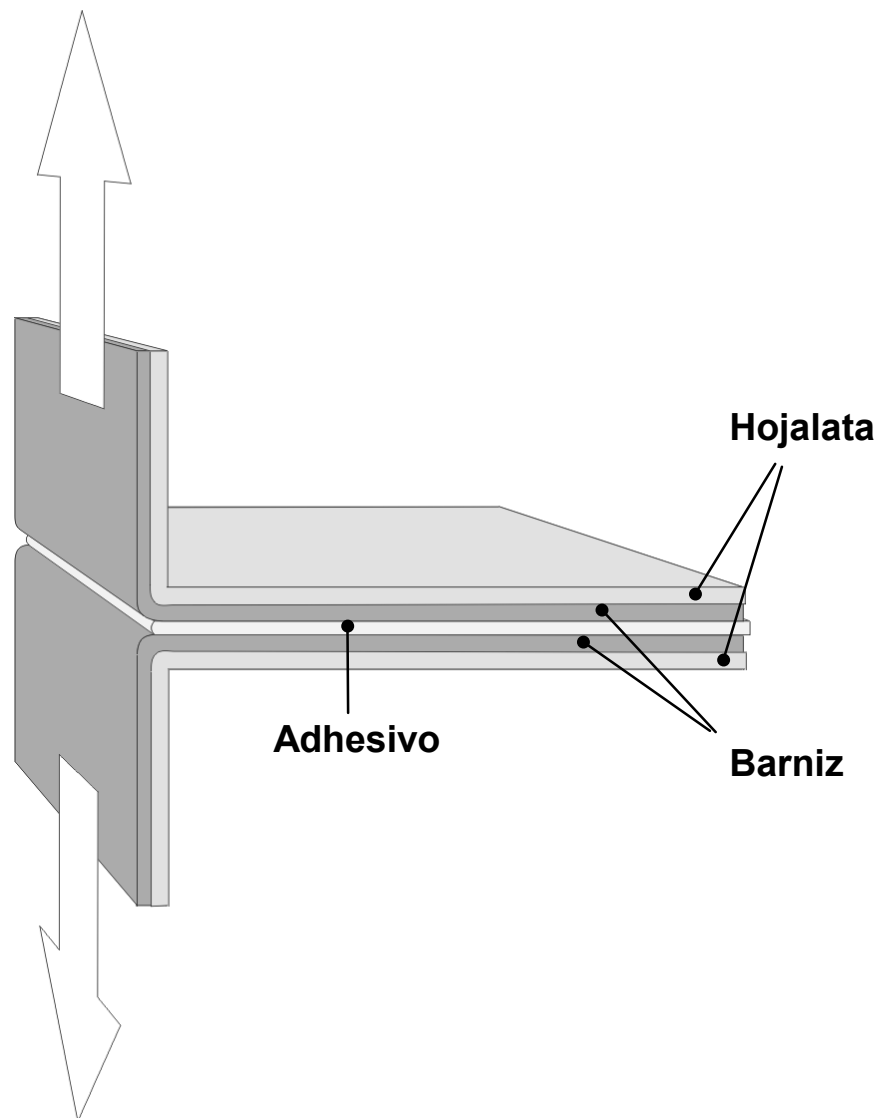


Figura 13. Esquema del dispositivo experimental utilizado para realizar el ensayo de adherencia "T-peel test".

La Figura 14 muestra un espectro XPS general y los espectros XPS de alta resolución del C 1s, O 1s y Sn 3d de la cara A de la hojalata sin pasivar barnizada y, posteriormente, sometida al ensayo de adherencia. Se observa que el carbono está en forma de C=O y el oxígeno en forma de hidróxidos (OH-M), principalmente.

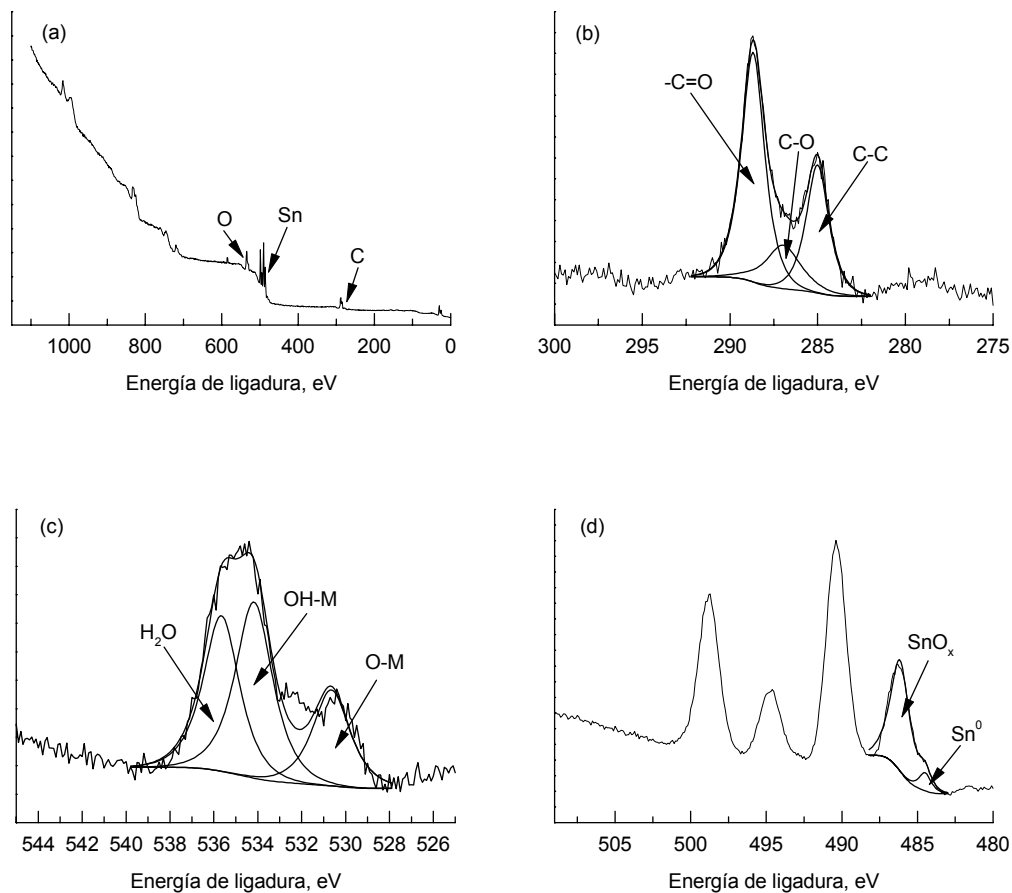


Figura 14. Espectros XPS (a) general y de alta resolución (b) C 1s, (c) O 1s y (d) Sn 3d de la cara A de la hojalata sin pasivar barnizada y sometida al ensayo de adherencia (ver Figura 13).

La Figura 15 muestra un espectro XPS general y los espectros XPS de alta resolución del C 1s, O 1s y Sn 3d de la cara B de la hojalata sin pasivar barnizada y, posteriormente, sometida al ensayo de adherencia. Se observa que el carbono está en forma de C-C y el oxígeno en forma de óxidos (O-M).

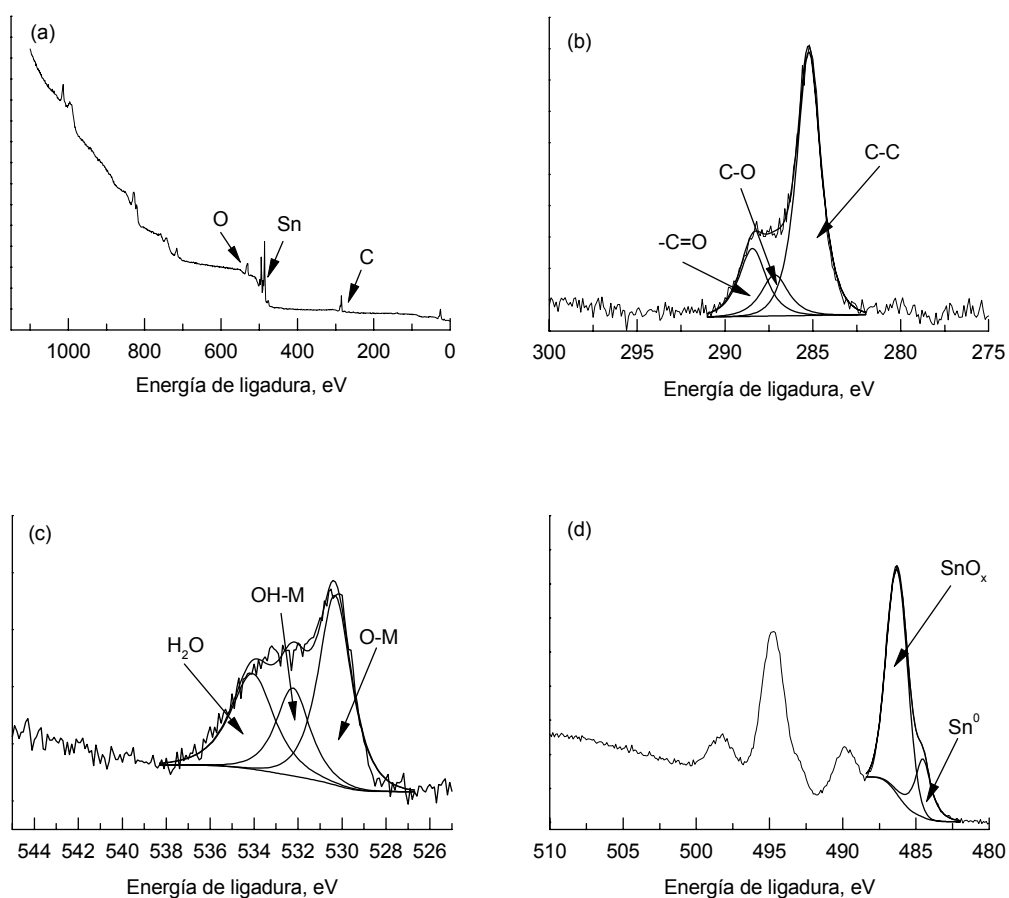


Figura 15. Espectros XPS (a) general y de alta resolución (b) C 1s, (c) O 1s y (d) Sn 3d de la cara B de la hojalata sin pasivar barnizada y sometida al ensayo de adherencia (ver Figura 13).

4.3 HOJALATA UTILIZADA EN LA FABRICACIÓN DE ENVASES DE DOS PIEZAS (HOJALATA A) PASIVADA CON SALES DE CROMO

4.3.1 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CROMO EN LA CAPA PASIVA DE LA HOJALATA DE DOS PIEZAS (HOJALATA A)

La ficha técnica del proceso de pasivado indica que, se pasivó la hojalata (E 2,8/2,8) con una capa de estaño en cada cara, en una línea industrial de la *Empresa Aceralia, SA*, utilizando un tratamiento de pasivación, Código 300 (SDCS). Se designó como hojalata A a la utilizada en envases de dos piezas y como hojalata B a la utilizada en envases de tres piezas. Esta última tiene un menor contenido de cromo total (CrT) que la hojalata de dos piezas.

El contenido de cromo total (CrT) en la capa pasiva de la hojalata de dos piezas (hojalata A) se determinó mediante el método culombimétrico propuesto por *Britton* [78,80]. Se aplicó una densidad de corriente anódica (i) de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sobre la hojalata, durante 300 segundos, en una solución tampón de fosfato, $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$, a pH 7,4. Se utilizaron 200 mL de fosfato de sodio dihidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de concentración de 8 g/L y 800 mL de fosfato de sodio anhidro (Na_2HPO_4) de concentración 9,5 g/L. A partir de la Ecuación (6) se determinó la cantidad de cromo total (CrT). Donde $0,1$ es el equivalente electroquímico del cromo (mg/culombio); i es la densidad de corriente (A/cm^2); S es la superficie de la probeta (1 cm^2); y t es la diferencia entre t_f y t_0 , ver Figura 1a.

El contenido de cromo total (CrT) de la hojalata A resultó ser de $5,50 \text{ mg}/\text{m}^2$.

El contenido de cromo metálico (CrM) en la hojalata A se determinó después de lavar las muestras durante un minuto en una solución de NaOH de concentración 1,0 M hirviendo. El análisis se llevó a cabo utilizando el método culombimétrico, con una densidad de corriente (i) de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, durante 300 segundos, en una solución de 50 g/L de $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que se ajustó a pH 5,0 mediante la adición de NaOH [81]. El

CrM se determinó utilizando la Ecuación (6) y, como en el caso de la determinación del CrT, t es la diferencia entre t_f y t_0 , ver Figura 1b. El contenido de cromo metálico (CrM) de la hojalata A resultó ser de $1,27 \text{ mg/m}^2$.

La cantidad de óxido de cromo (en forma de Cr_2O_3), en general, se expresa por CrO_x y corresponde a la diferencia entre CrT y CrM dado por la Ecuación (7).

El contenido de CrO_x en la hojalata A resultó ser de $4,23 \text{ mg/m}^2$.

4.3.2 CURVA DE POLARIZACIÓN DE LA HOJALATA A

La Figura 16 muestra una curva de polarización de la hojalata A. La curva se obtuvo en un intervalo de potencial entre $-1,0 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y $1,0 \text{ V}_{\text{ECS}}$, utilizando una solución tampón cítrico-citrato $0,1 \text{ M}$, pH 4,3 y a 25°C de temperatura. La velocidad de polarización utilizada fue de $0,4 \text{ mV/s}$. La solución tampón se desaireó burbujeando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo.

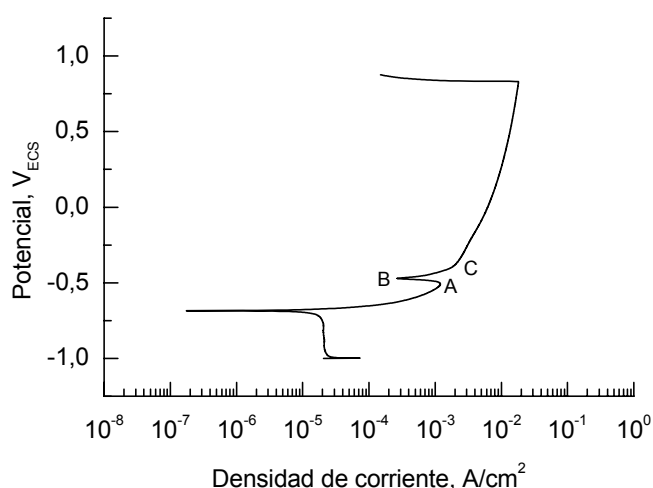


Figura 16. Curva de polarización de la hojalata A en solución desaireada tampón cítrico-citrato $0,1 \text{ M}$, pH 4,3 y a 25°C de temperatura.

4.3.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE LA HOJALATA A DETERMINADA GRAVIMÉTRICAMENTE

La Figura 17 muestra la variación de la velocidad de corrosión de la hojalata A determinada gravimétricamente, expresada en mg/dm^2 día (mdd), frente al tiempo en solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. La solución tampón se desaireó burbujeando nitrógeno durante las primeras 24 horas del ensayo.

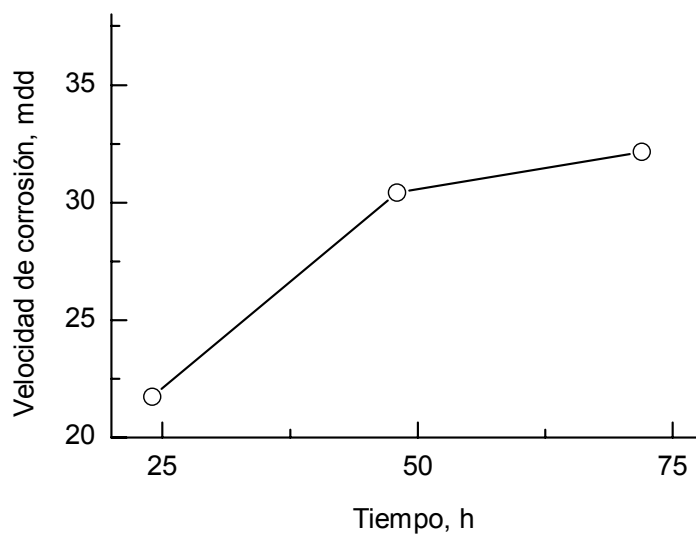


Figura 17. Velocidad de corrosión obtenida gravimétricamente de la hojalata A en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura.

4.3.4 MEDIDAS DE IMPEDANCIA DE LA HOJALATA A

Las Figuras 18-21 muestran 14 diagramas de *Nyquist* de la hojalata A en una solución tampón cítrico-citrato de concentración 0,1 M, pH 4,3, 25 °C de temperatura y a distintos potenciales. La solución tampón se desaireó burbujando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo.

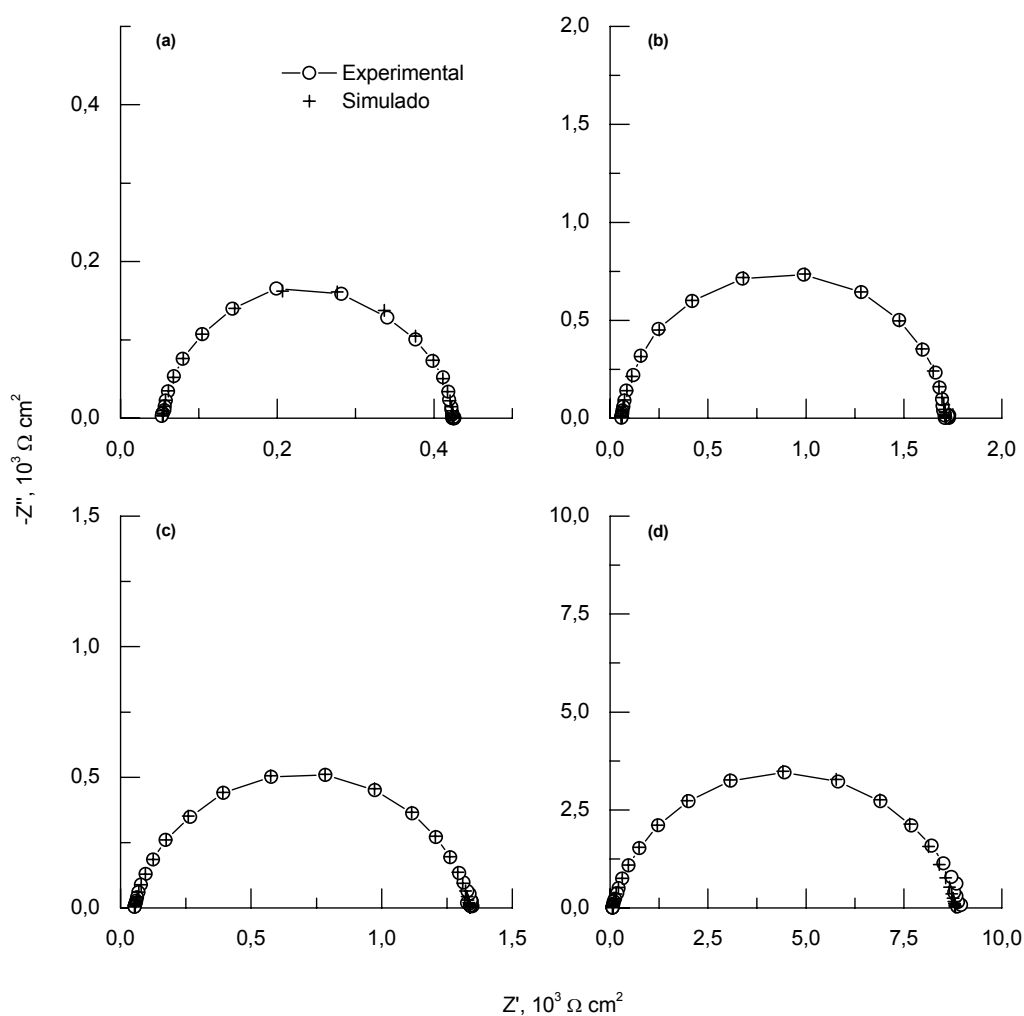


Figura 18. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata A en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C, (a) $-1,2 \text{ V}_{\text{ECS}}$, (b) $-1,1 \text{ V}_{\text{ECS}}$, (c) $-1,05 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y (d) $-1,0 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

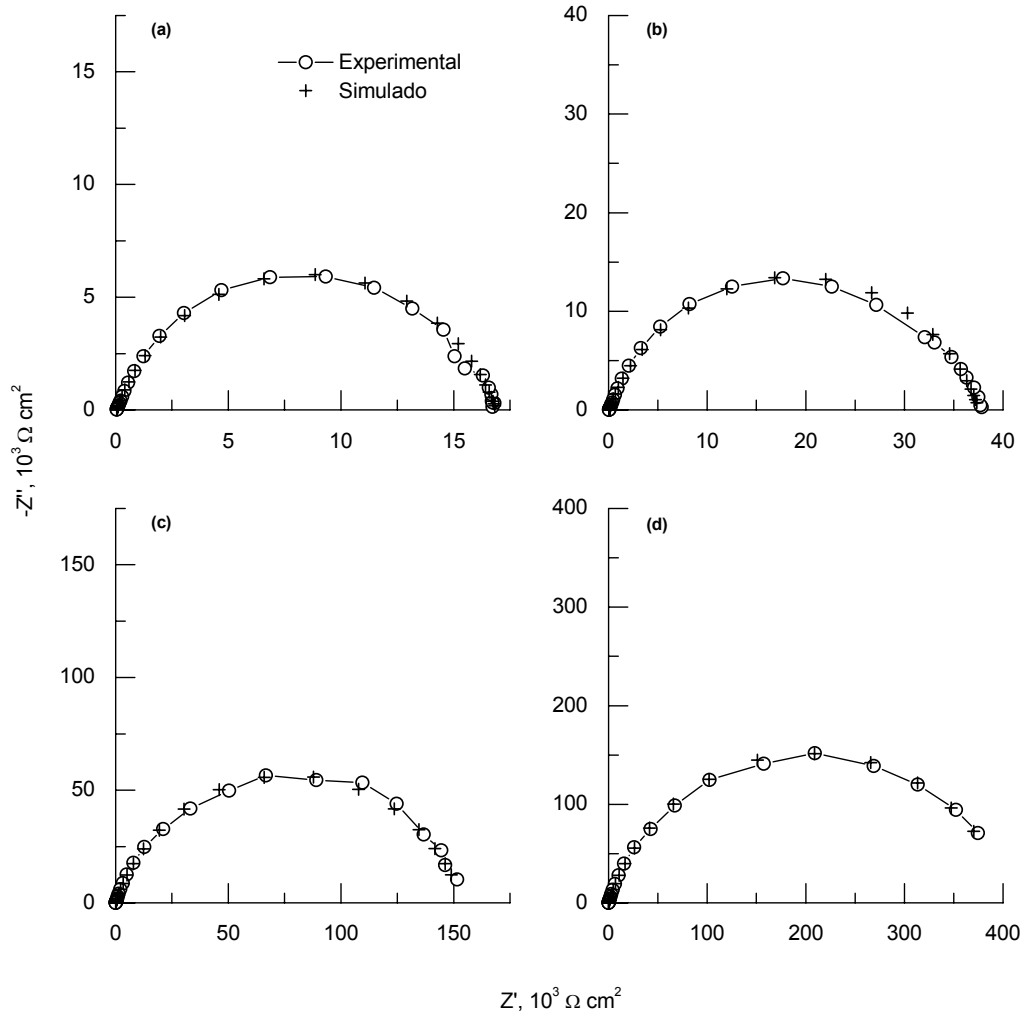


Figura 19. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata A en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C, (a) $-0,95 \text{ V}_{\text{ECS}}$, (b) $-0,9 \text{ V}_{\text{ECS}}$, (c) $-0,85$ y (d) $-0,8 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

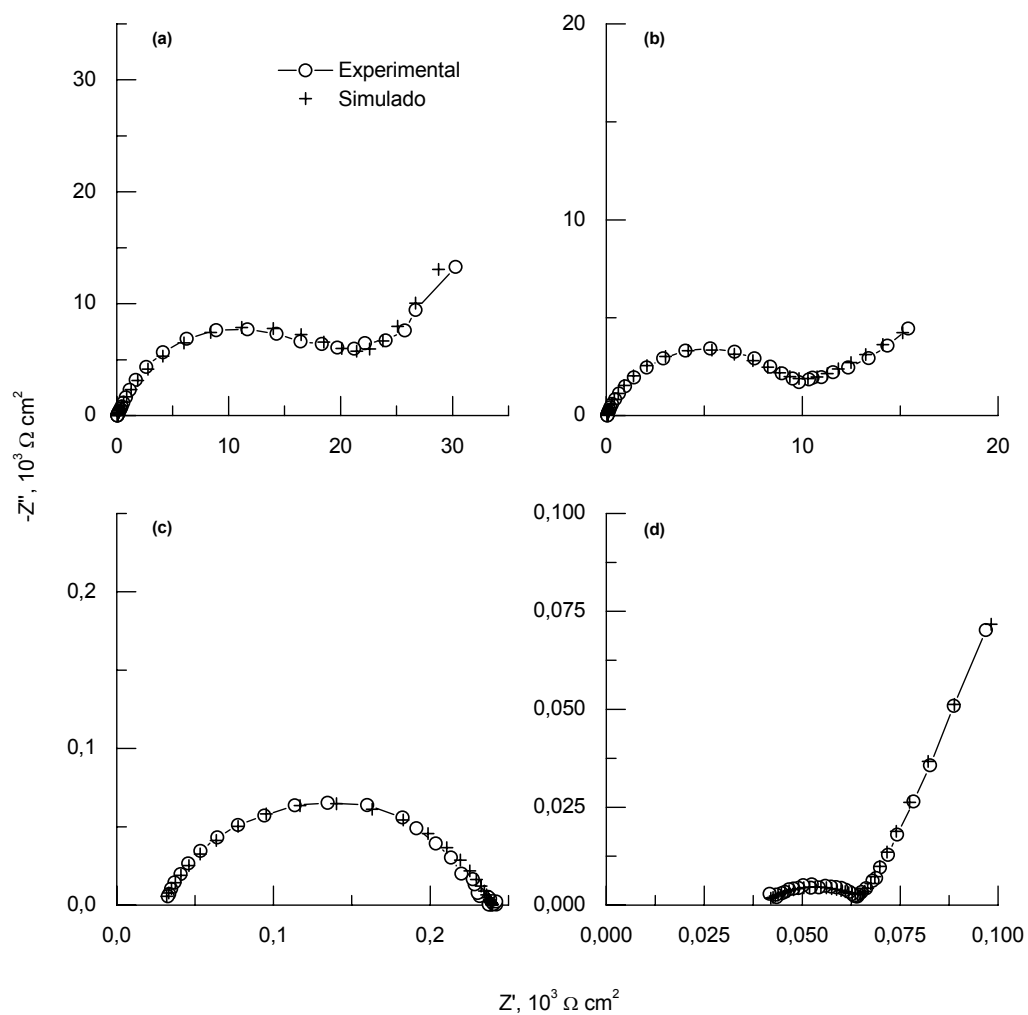


Figura 20. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata A en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C, (a) $-0,734 \text{ V}_{\text{ECS}}$ (E_{corr}), (b) $-0,70 \text{ V}_{\text{ECS}}$, (c) $-0,65 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y (d) $-0,60 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

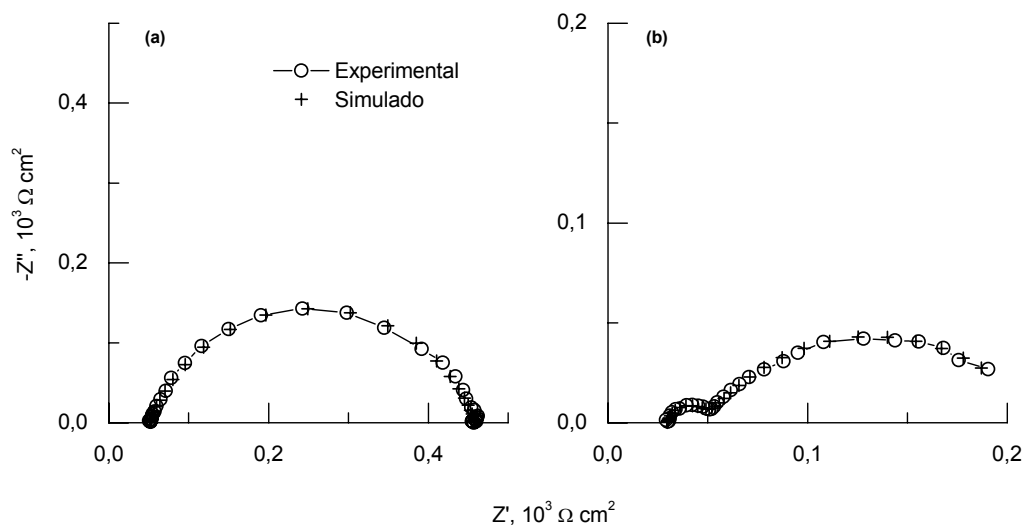


Figura 21. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata A en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C, (a) $-0,5 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y (b) $-0,4 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

Las Figuras 22 y 23 muestran seis diagramas de *Nyquist* de la hojalata A en una solución tampón de cítrico-citrato 0,1 M, pH 6,5, 25 °C de temperatura y a distintos potenciales. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo.

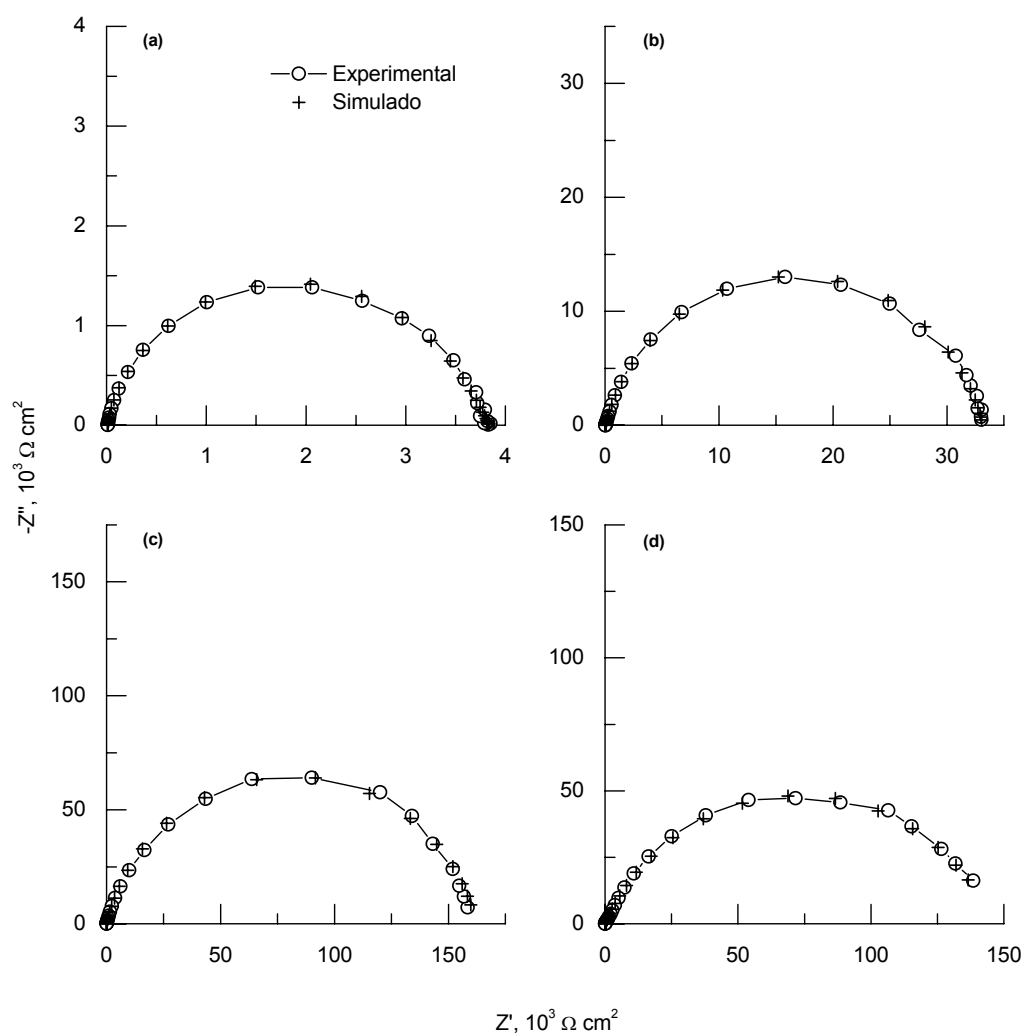


Figura 22. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata A en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 6,5 y a 25 °C, (a) $-1,1 V_{ECS}$, (b) $-1,0 V_{ECS}$, (c) $-0,9 V_{ECS}$ y (d) $-0,8 V_{ECS}$.

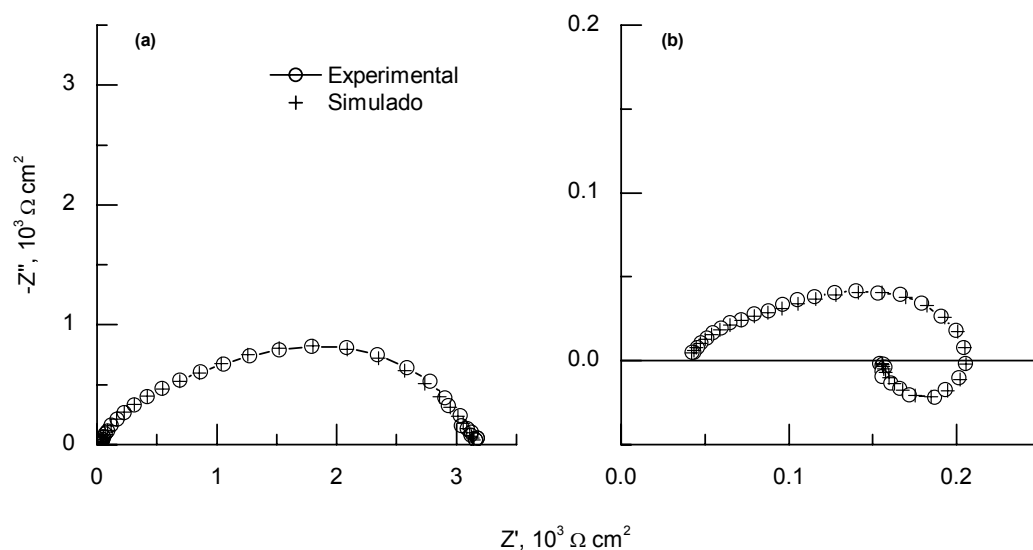


Figura 23. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata A en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 6,5 y a 25 °C, (a) $-0,75 V_{ECS}$ y (b) $-0,7 V_{ECS}$.

Las Figuras 24 y 25 muestran cinco diagramas de *Nyquist* de la hojalata A en una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 8,1, 25 °C de temperatura y a distintos potenciales. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo.

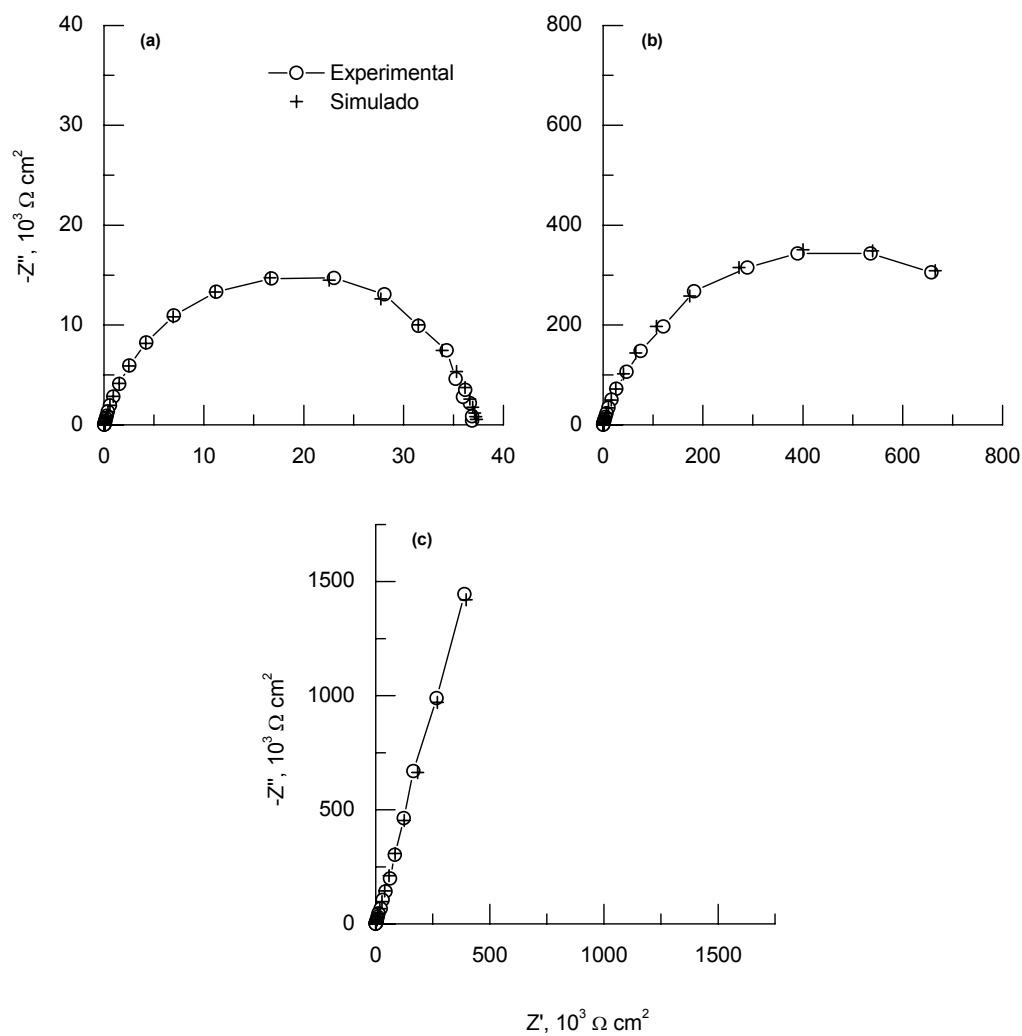


Figura 24. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata A en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 8,1 y a 25 °C, (a) $-1,1 V_{ECS}$, (b) $-1,0 V_{ECS}$ y (c) $-0,9 V_{ECS}$.

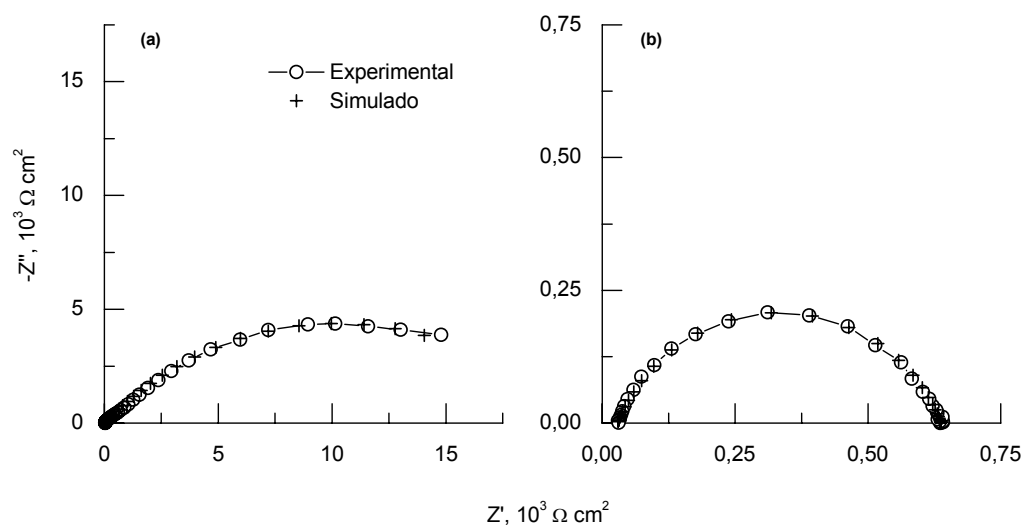


Figura 25. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata A en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 8,1 y a 25 °C, (a) $-0,8 V_{ECS}$ y (b) $-0,7 V_{ECS}$.

La Figura 26 muestra tres diagramas de *Nyquist* de la hojalata A en una solución tampón de cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3, 25 °C de temperatura y a distintos tiempos de ensayo. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo.

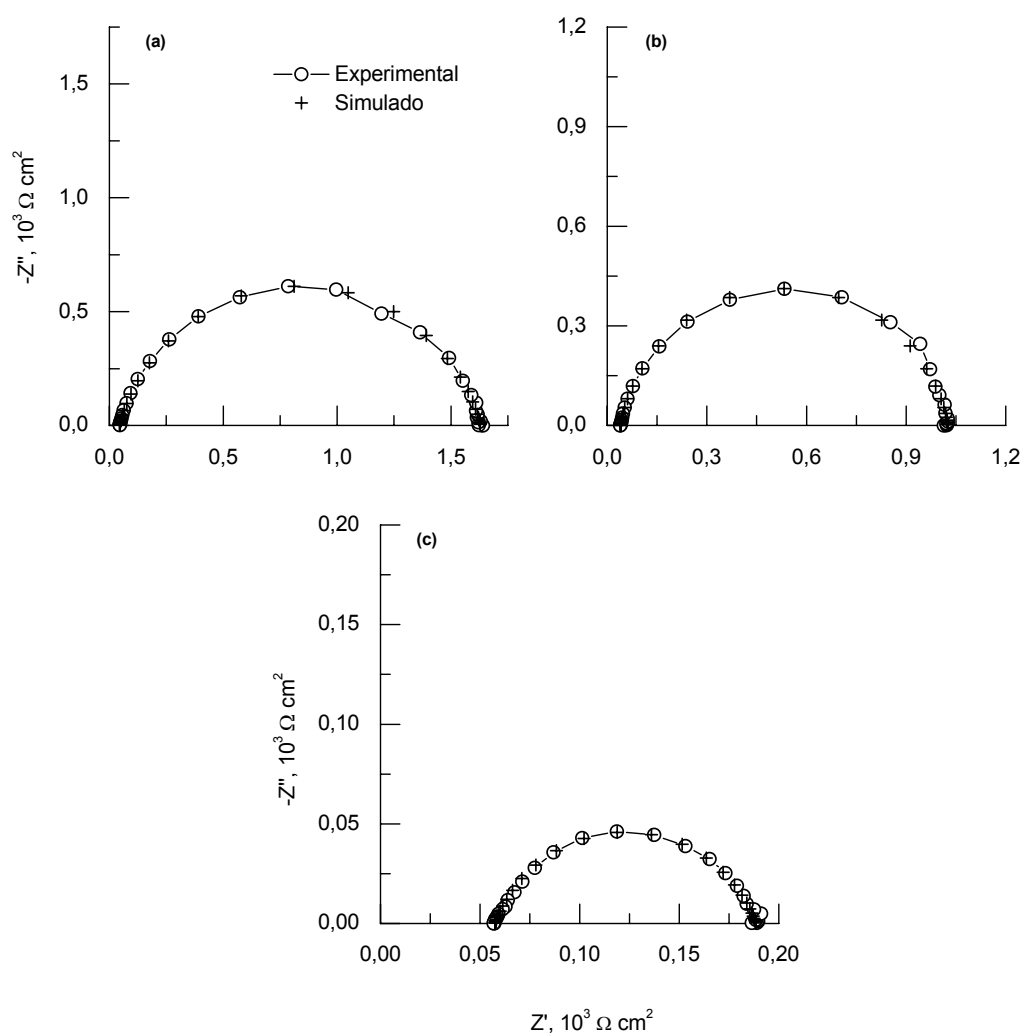


Figura 26. Diagramas de Nyquist de la hojalata A en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25° C, (a) 1, (b) 2 y (c) 3 días de ensayo.

4.3.5 MEDIDAS DE XPS DE LA HOJALATA A

La Figura 27 muestra un espectro XPS general de la hojalata A. Se observan los picos de los elementos carbono, oxígeno, estaño y cromo.

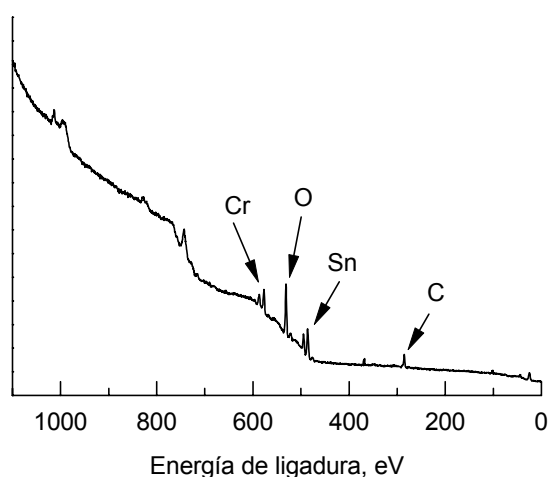


Figura 27. Espectro XPS general de la hojalata A.

La Figura 28 muestra los espectros XPS de alta resolución del C 1s de una muestra original y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón de la hojalata A.

La Figura 29 muestra los espectros XPS de alta resolución del O 1s de una muestra original y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón de la hojalata A. En general, los tres espectros suministran una información similar.

La Figura 30 muestra los espectros XPS de alta resolución del Sn 3d_{5/2} de la hojalata A sin y con decapado con iones argón durante 30 y 60 segundos.

La Figura 31 muestra los espectros XPS de alta resolución del Cr 2p de la hojalata A sin y con decapado con iones argón durante 30 y 60 segundos.

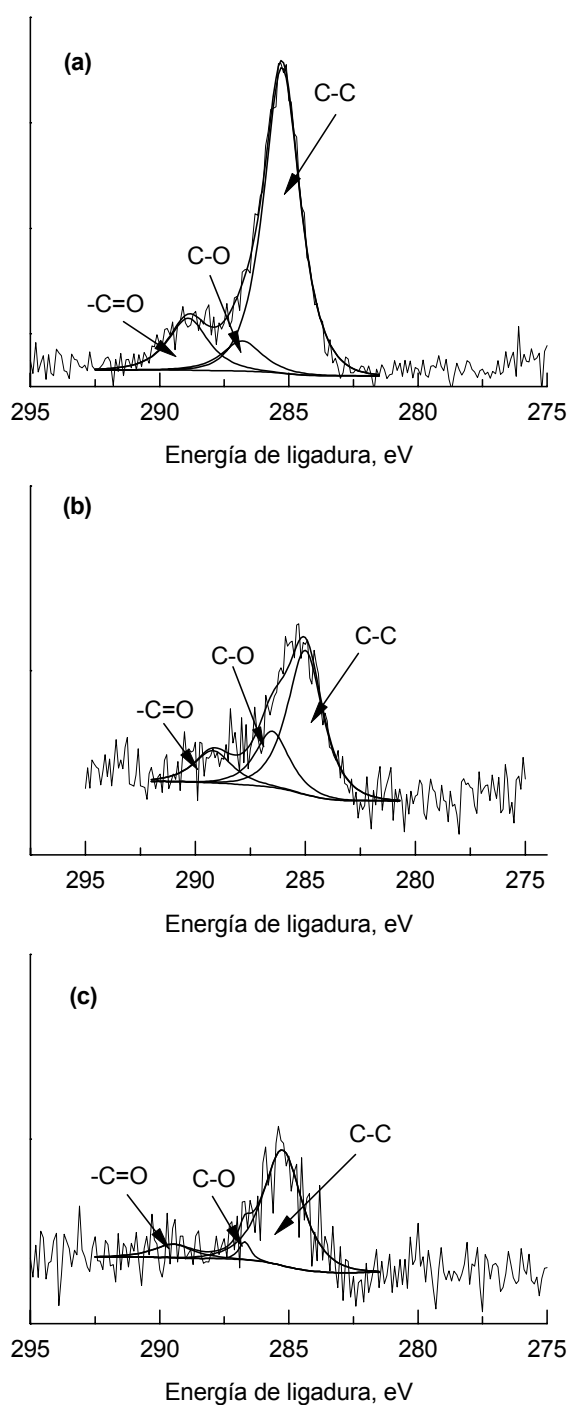


Figura 28. Espectros XPS de alta resolución del C 1s de la hojalata A, (a) muestra original, (b) 30 y (c) 60 segundos de decapado con iones argón.

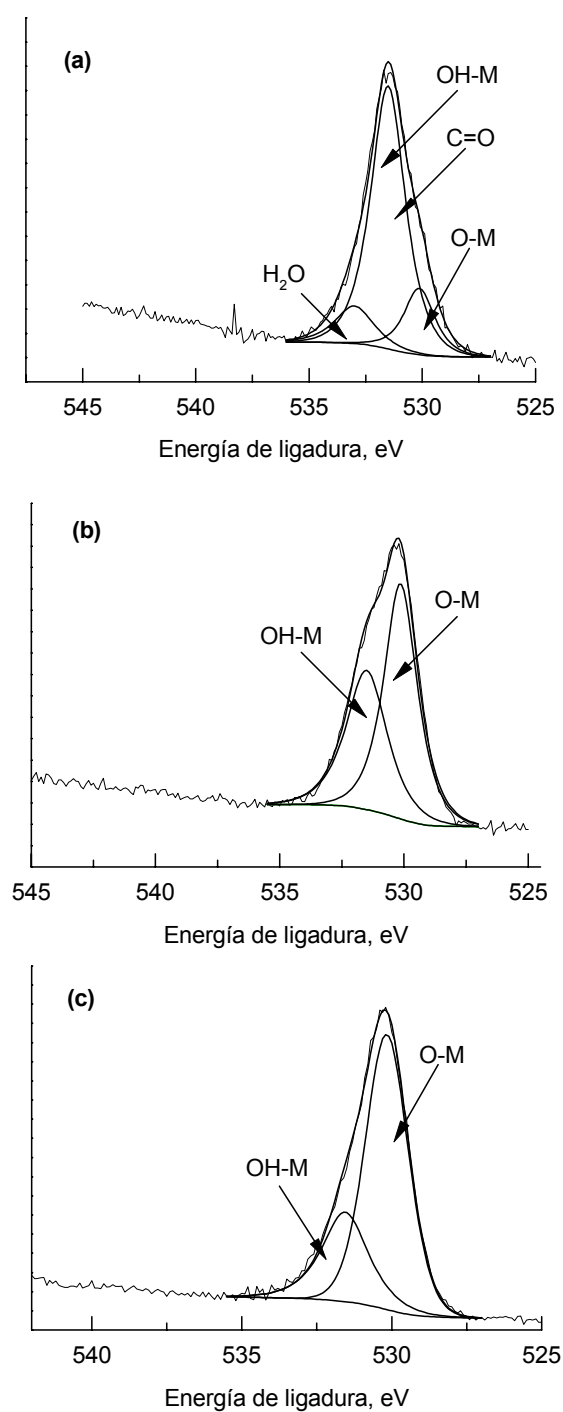


Figura 29. Espectros XPS de alta resolución del O 1s de la hojalata A, (a) muestra original, (b) 30 y (c) 60 segundos de decaído con iones argón.

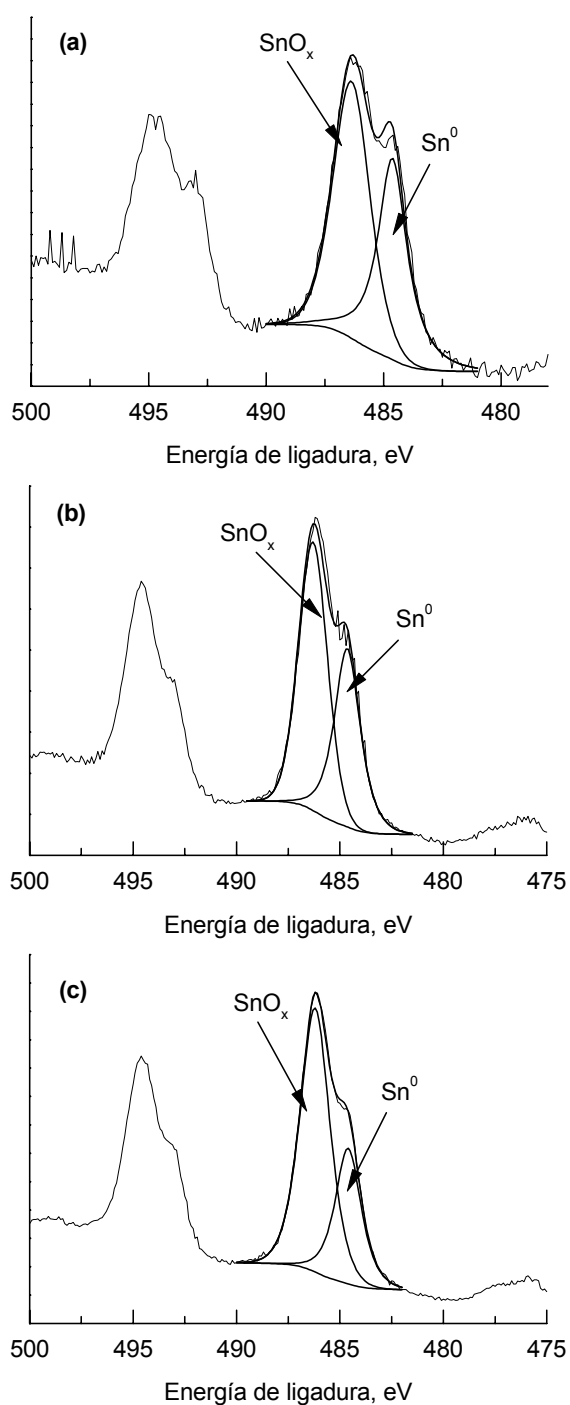


Figura 30. Espectros XPS de alta resolución del Sn $3d_{5/2}$ de la hojalata A, (a) muestra original, (b) 30 y (c) 60 segundos de decapado con iones argón.

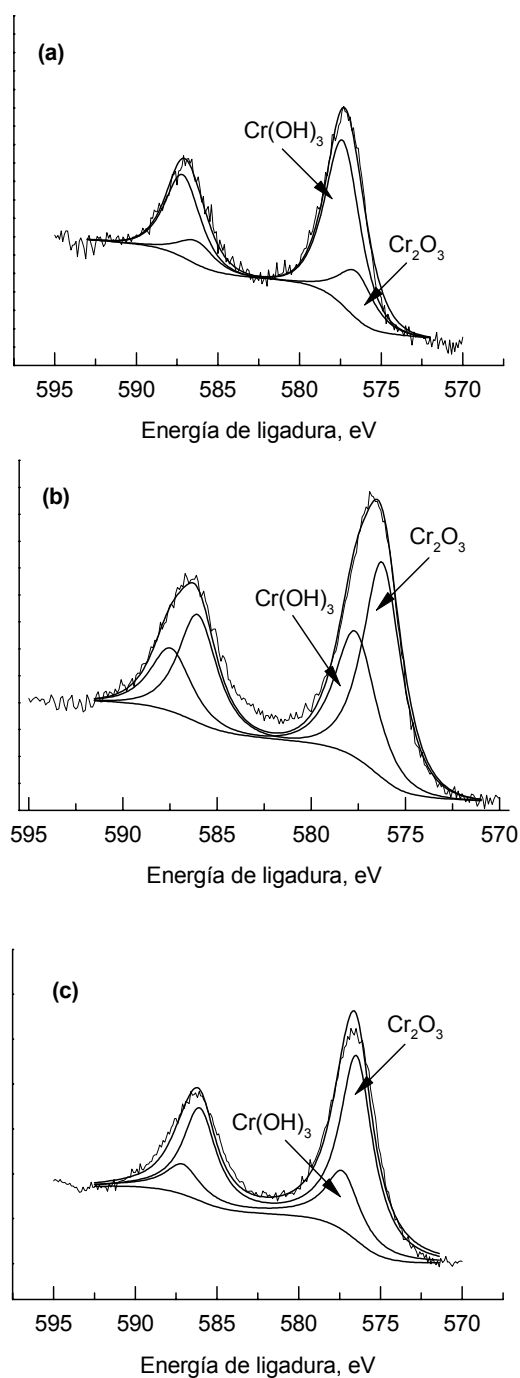


Figura 31. Espectros XPS de alta resolución del Cr 2p de la hojalata A, (a) muestra original, (b) 30 y (c) 60 segundos de decapado con iones argón.

4.3.6 MEDIDAS DE SEM Y EDX DE LA HOJALATA A

En la Figura 32 contiene cuatro micrografías SEM de la hojalata A, se muestran los electrones secundarios, los electrones retrodispersados, la distribución elemental del hierro (“mapping”) y una sección transversal.

La Figura 33 muestra una micrografía SEM y un espectro EDX de la hojalata A. Se observan el estaño y el hierro como elementos mayoritarios.

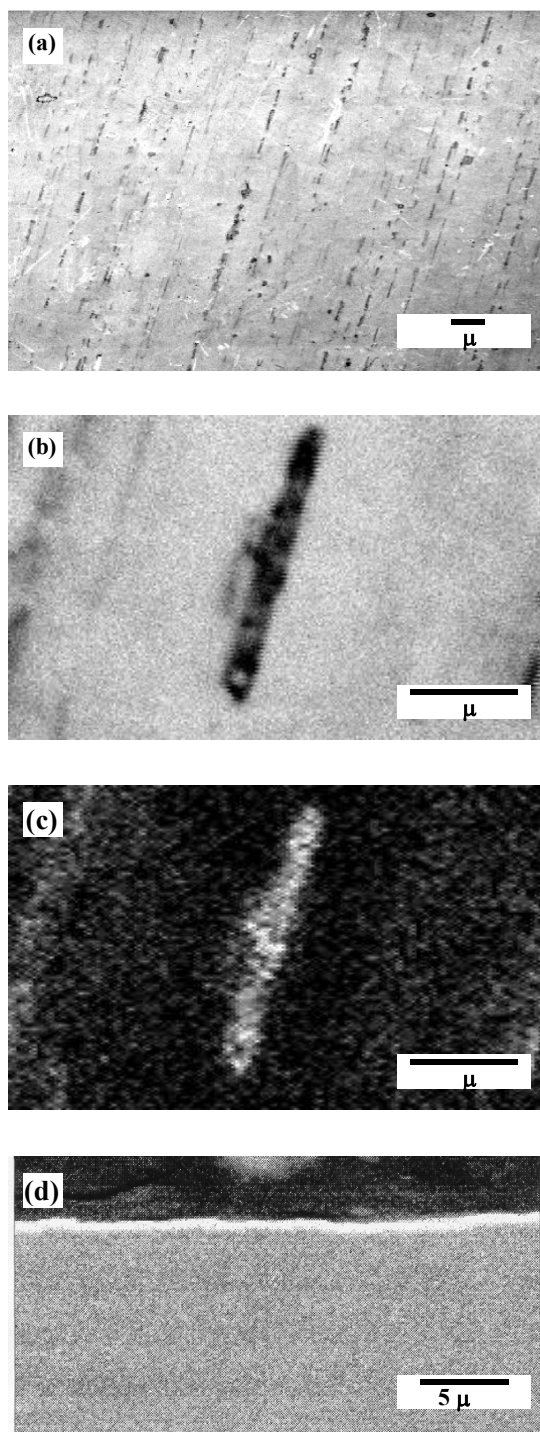


Figura 32. Micrografías SEM de la hojalata A, (a) electrones secundarios, (b) electrones retrodispersados, (c) distribución elemental del hierro y (d) sección transversal.

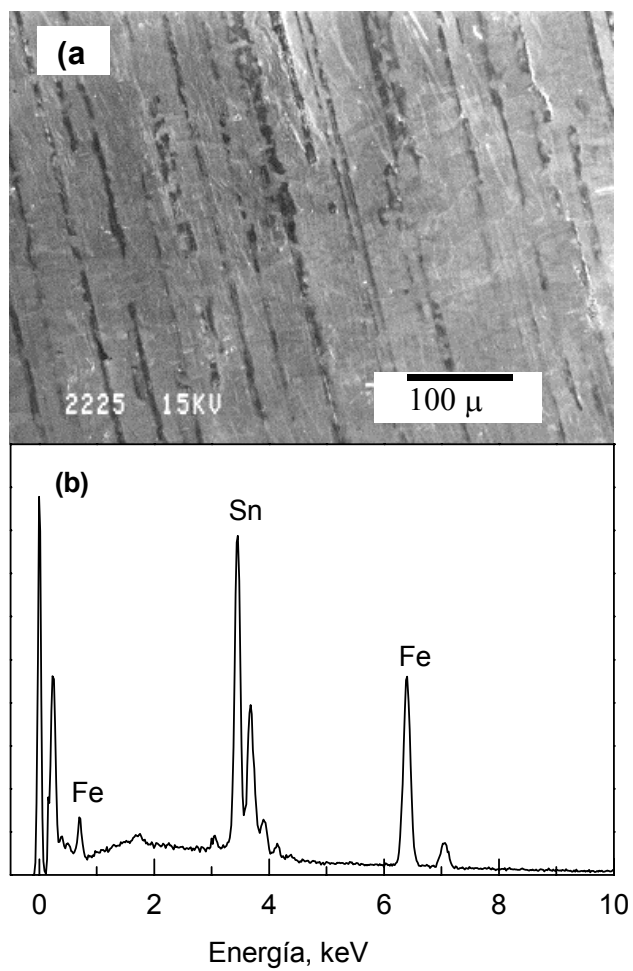


Figura 33. (a) Micrografía SEM y (b) espectro EDX de la hojalata A.

4.4 HOJALATA UTILIZADA EN LA FABRICACIÓN DE ENVASES DE DOS PIEZAS (HOJALATA A) PASIVADA CON SALES DE CROMO Y BARNIZADA

4.4.1 MEDIDAS DE XPS DE LA HOJALATA A BARNIZADA Y SOMETIDA AL ENSAYO DE ADHERENCIA

Se realizaron medidas de XPS de probetas de la hojalata A barnizada y, posteriormente, sometidas al ensayo de adherencia T-peel test (Figura 13) [89,90]. El barniz utilizado fue un epoxifenólico convencional.

La Figura 34 muestra un espectro XPS general y los espectros XPS de alta resolución del C 1s, O 1s, Sn 3d_{5/2} y Cr 2p de la cara A (ver Figura 13) de la hojalata A barnizada y sometida al ensayo de adherencia. Los elementos principales son el carbono, oxígeno y estaño (Figura 34a).

La Figura 35 muestra un espectro XPS general y los espectros de alta resolución del C 1s, O 1s, Sn 3d_{5/2} y Cr 2p de la cara B (ver Figura 13) de la hojalata A barnizada y sometida al ensayo de adherencia. Se observan los picos de los elementos carbono, oxígeno, estaño y cromo.

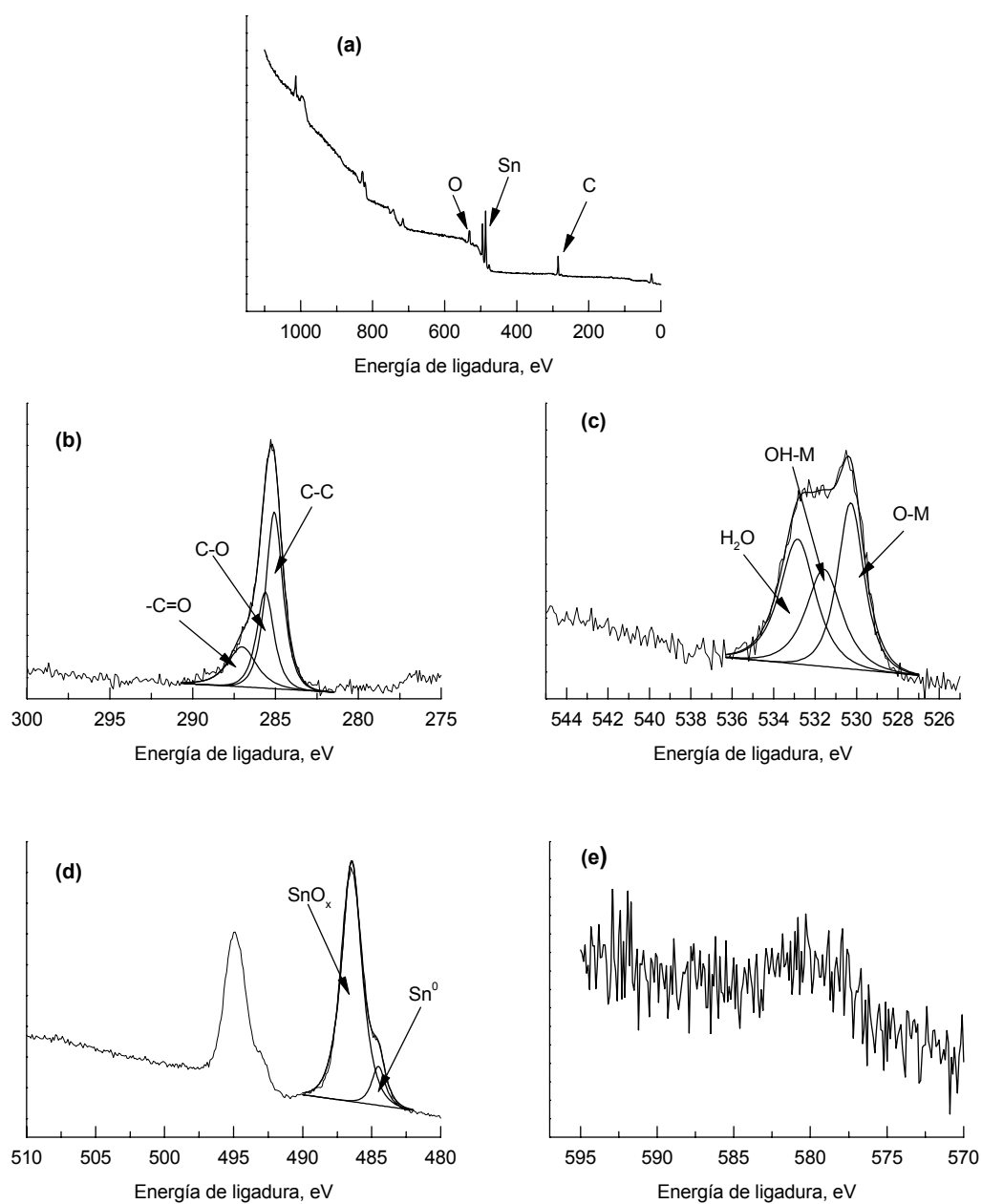


Figura 34. Espectros XPS (a) general y de alta resolución (b) C 1s, (c) O 1s, (d) Sn 3d_{5/2} y (e) Cr 2p de la cara A de la hojalata A barnizada y sometida al ensayo de adherencia (ver Figura 13).

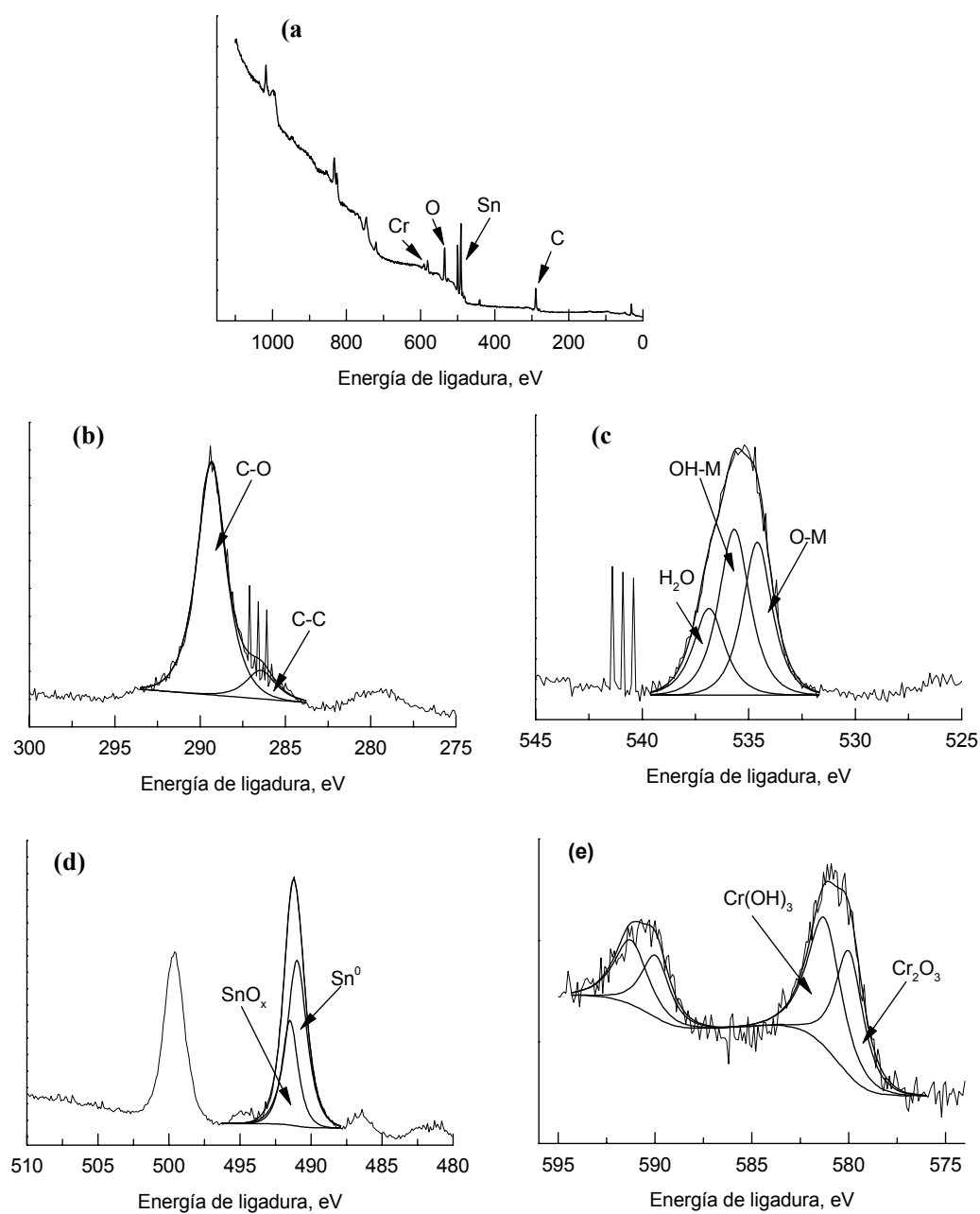


Figura 35. Espectros XPS (a) general y de alta resolución (b) C 1s, (c) O 1s (d) Sn 3d_{5/2} y (e) Cr 2p de la cara B de la hojalata A barnizada y sometida al ensayo de adherencia (ver Figura 13).

4.5 HOJALATA UTILIZADA EN LA FABRICACIÓN DE ENVASES DE TRES PIEZAS (HOJALATA B) PASIVADA CON SALES DE CROMO

4.5.1 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CROMO EN LA CAPA PASIVA DE LA HOJALATA DE TRES PIEZAS (HOJALATA B)

Para la determinación del contenido de cromo total (CrT) en la capa pasiva de la hojalata B, se llevó a cabo el método culombimétrico propuesto por *Britton* [78], descrito anteriormente. Sin embargo, al ser muy bajo el contenido de cromo en la capa pasiva de esta hojalata, el método no tiene suficiente sensibilidad para determinarlo, por lo que se optó por la utilización del método espectrofotométrico, utilizando la difenilcarbazida ($C_6H_5(NH)_2CO(NH)_2C_6H_5$) como elemento colorante, para llevar a cabo las medidas de absorbancia. Se utilizó un espectrofotómetro HACH, modelo DR/3000.

La Figura 2 muestra la curva obtenida en el procedimiento de calibrado para determinar la cantidad de cromo. La solución estándar utilizada fue dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$) de concentración conocida. La Figura 2 muestra que la absorbancia de la difenilcarbazida a 560 nm es directamente proporcional al contenido de cromo en un intervalo entre 0 $\mu g/100$ mL y 100 $\mu g/100$ mL.

El contenido de cromo total (CrT) de la hojalata B resultó ser de 1,70 mg/m².

4.5.2 CURVA DE POLARIZACIÓN DE LA HOJALATA B

La Figura 36 muestra una curva de polarización de la hojalata B obtenida utilizando una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura en un intervalo de potencial de -1,0 a 1,0 V_{ECS}. La velocidad de polarización fue de 0,4 mV/s. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo. El potencial de corrosión se define a -0,706 V_{ECS}.

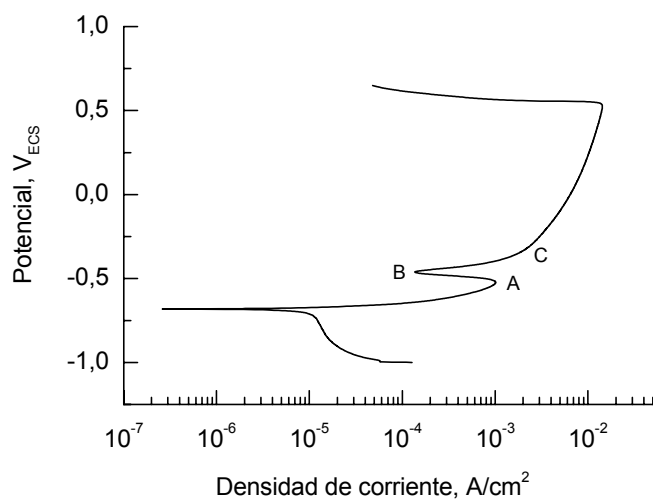


Figura 36. Curva de polarización de la hojalata B en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura.

4.5.3 MEDIDAS DE IMPEDANCIA DE LA HOJALATA B

La Figura 37 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el potencial de corrosión $-0,706 V_{ECS}$ en solución cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura de la hojalata B. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo.

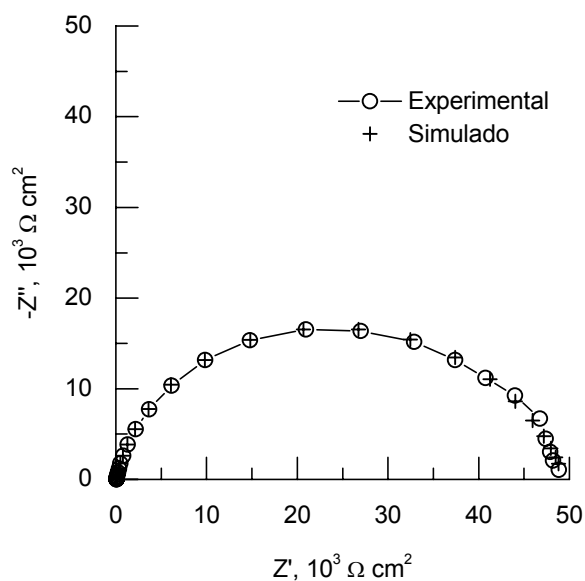


Figura 37. Diagrama de *Nyquist* de la hojalata B en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C, en el potencial de corrosión (0,706 V_{ECS}).

4.5.4 MEDIDAS DE XPS DE LA HOJALATA B

Se debe de hacer notar que, como se indicó anteriormente, la principal diferencia entre las hojalatas A y B estudiadas está en el contenido de cromo, siendo mayor el de la hojalata A que el de la hojalata B.

La Figura 38 muestra un espectro XPS general de la hojalata B. Se observan los picos de los elementos carbono, oxígeno, estaño y cromo.

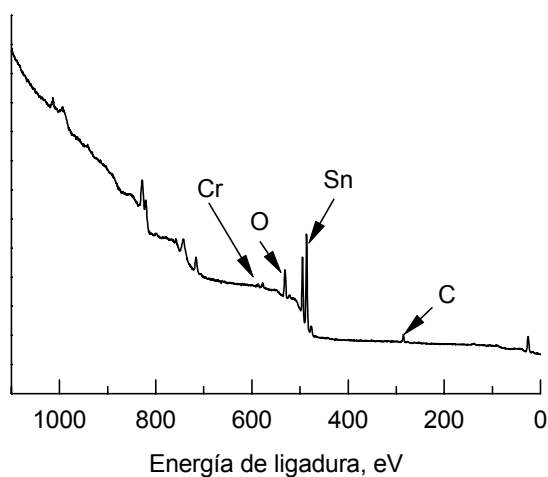


Figura 38. Espectro XPS general de la hojalata B.

La Figura 39 muestra los espectros XPS de alta resolución del C 1s de la hojalata B en estado de recepción y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón.

La Figura 40 muestra los espectros XPS de alta resolución del O 1s de la hojalata B en estado de recepción y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón.

La Figura 41 muestra los espectros XPS de alta resolución del Sn 3d_{5/2} de la hojalata B en estado de recepción y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón.

La Figura 42 muestra los espectros XPS de alta resolución del Cr 2p de la hojalata B en estado de recepción y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón.

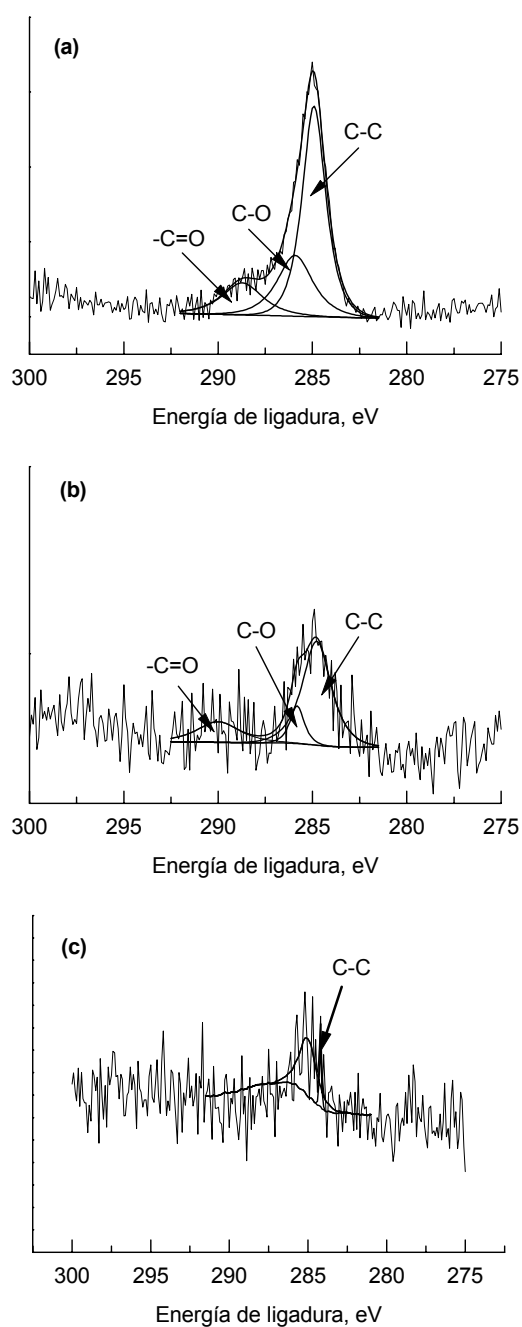


Figura 39. Espectros XPS de alta resolución del C 1s de la hojalata B, (a) muestra original, (b) 30 y (c) 60 segundos de decapado con iones argón.

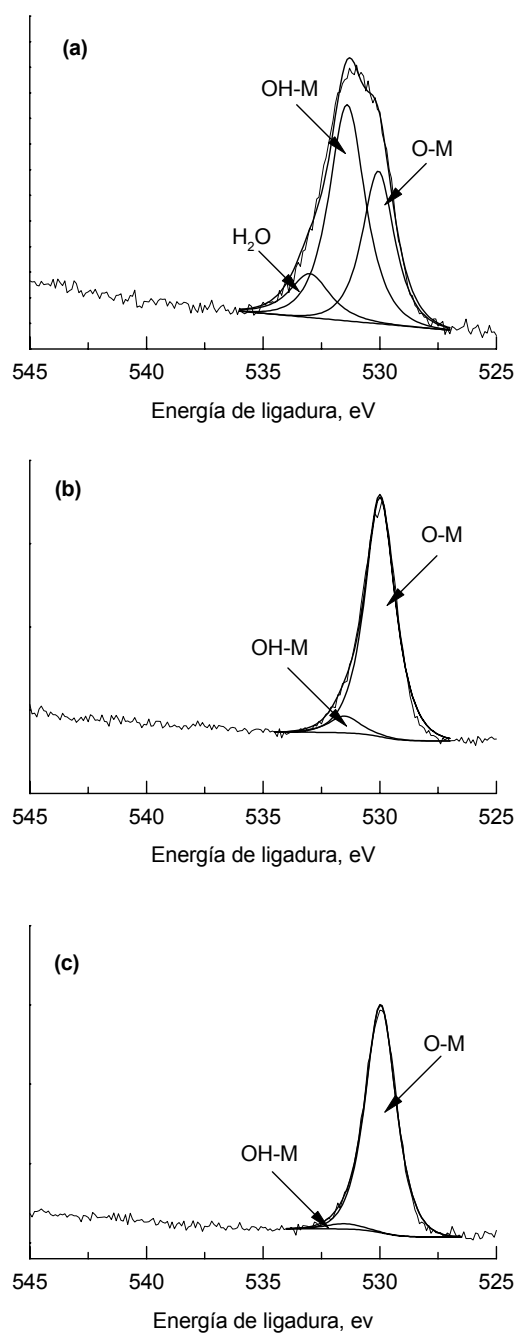


Figura 40. Espectros XPS de alta resolución del O 1s de la hojalata B, (a) muestra original, (b) 30 y (c) 60 segundos de decapado con iones argón.

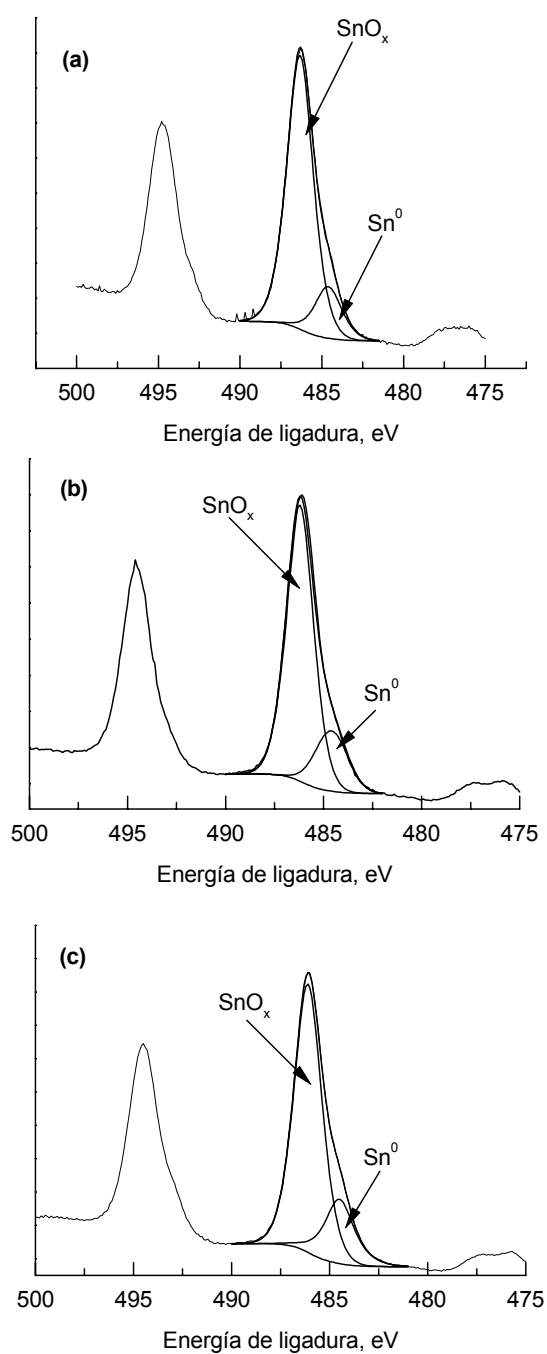


Figura 41. Espectros XPS de alta resolución del Sn $3d_{5/2}$ de la hojalata B, (a) muestra original, (b) 30 y (c) 60 segundos de decapado con iones argón.

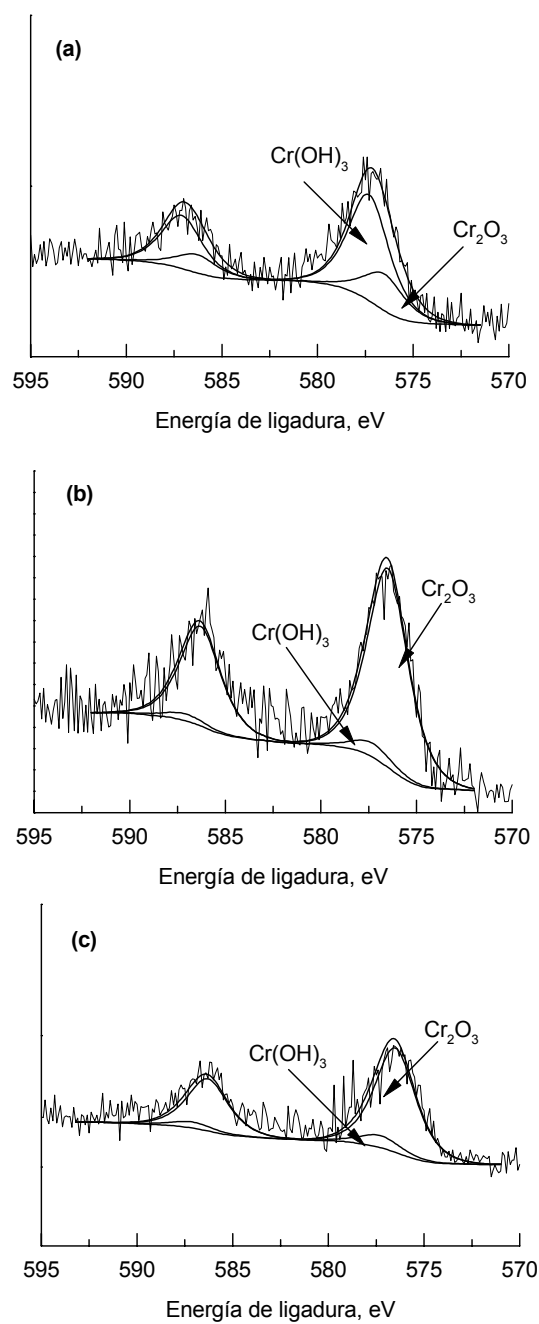


Figura 42. Espectros XPS de alta resolución del Cr 2p de la hojalata B, (a) muestra original, (b) 30 y (c) 60 segundos de decapado con iones argón.

4.5.5 MEDIDAS DE SEM Y DE EDX DE LA HOJALATA B

La Figura 43 muestra cuatro micrografías SEM de la hojalata B, los electrones secundarios, los electrones retrodispersados, la distribución elemental del hierro (“mapping”) y una sección transversal.

La Figura 44 muestra una micrografía SEM y un espectro EDX de la hojalata B. Los principales elementos detectados son el estaño y el hierro. La ausencia de cromo se puede atribuir a que esta técnica analiza zonas profundas y el cromo sólo está presente en las capas más superficiales de la capa pasiva.

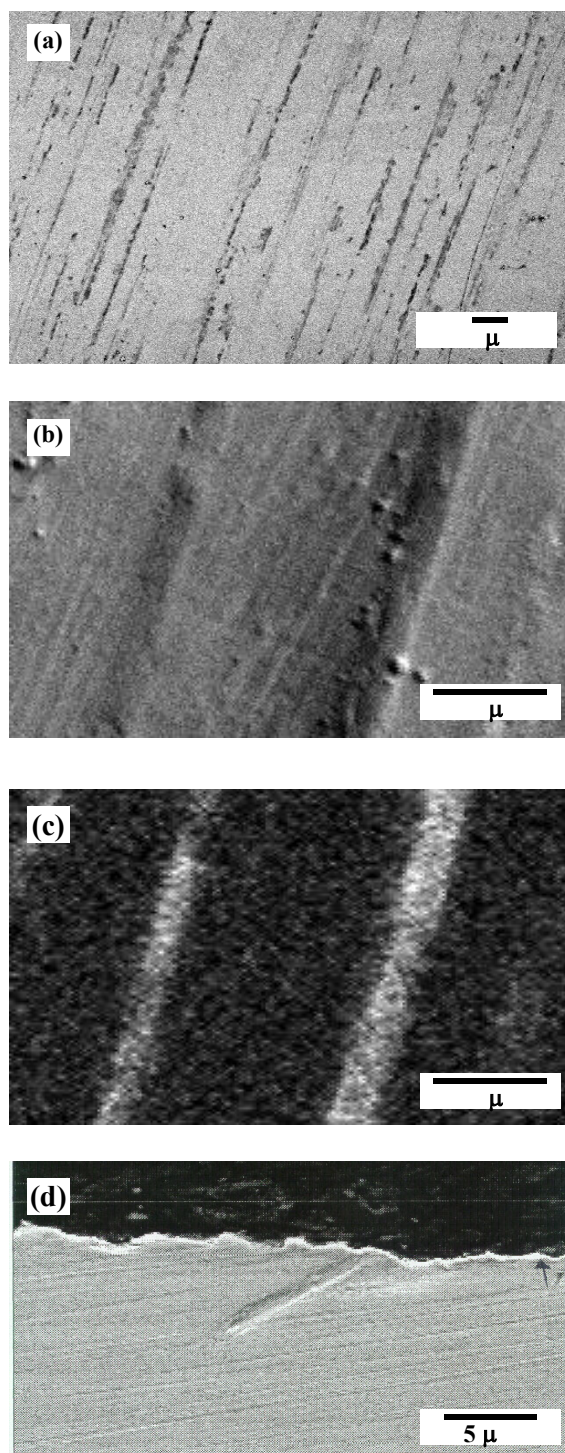


Figura 43. Micrografías SEM de la hojalata B, (a) electrones secundarios, (b) electrones retrodispersados, (c) distribución elemental del hierro y (d) sección transversal.

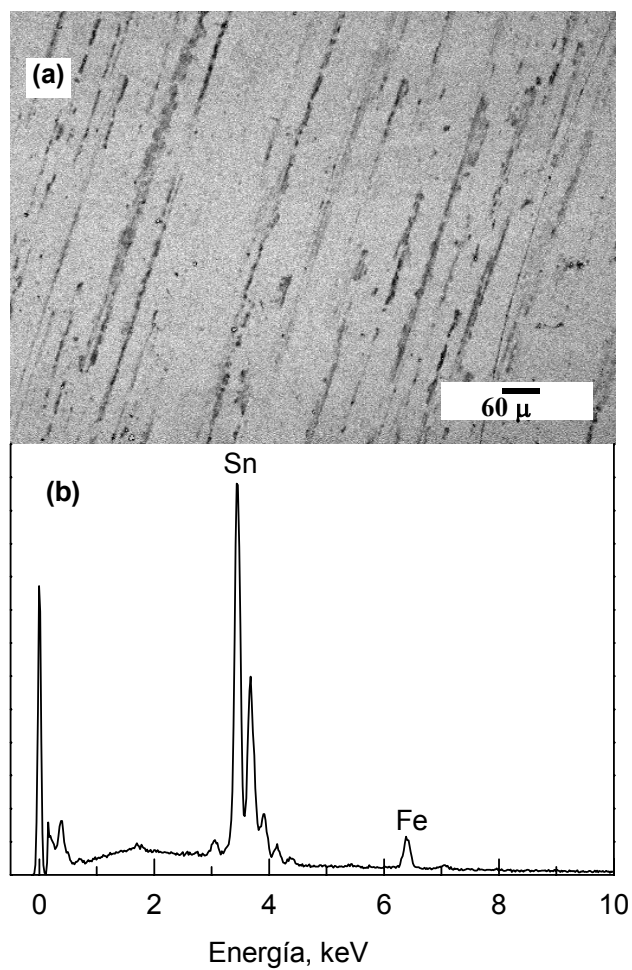


Figura 44. (a) Micrografía SEM y (b) espectro EDX de la hojalata B.

4.6 HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN DE NITRATO DE CERIO UTILIZANDO AGUA COMO DISOLVENTE, TEMPERATURA 25 °C Y TIEMPO DE PASIVADO 30 SEGUNDOS

Utilizando ensayos galvanostáticos se depositó una capa de sales de cerio sobre la hojalata sin pasivar. Se aplicó una densidad de corriente de $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ durante un tiempo de 30 segundos. El electrolito utilizado en el proceso de electrodeposición fue nitrato de cerio $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$ de concentración 10000 ppm. La disolución del nitrato de cerio se preparó utilizando agua destilada como disolvente. La temperatura del ensayo fue de 25 °C.

4.6.1 ESPESOR DE LA CAPA PASIVA FORMADA SOBRE LA HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO

La Figura 45 muestra una curva de reducción galvanostática para determinar el espesor de la capa pasiva formada sobre la hojalata utilizando solución acuosa de nitrato de cerio en el proceso de electrodeposición. Se utilizó una solución tampón bórico-borato (borax), $(\text{H}_3\text{BO}_3\text{-Na}_2\text{HBO}_4)$ de concentración 0,1 M, pH 9,0 y a 25 °C de temperatura. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo.

4.6.2 CURVA DE REDUCCIÓN CATÓDICA DE LA HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO

La Figura 46 muestra una curva de reducción catódica de la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$. El electrolito soporte fue una solución tampón bórico-borato $(\text{H}_3\text{BO}_3\text{-Na}_2\text{HBO}_4)$ 0,1 M, pH 9,0 y a 25 °C de temperatura. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo.

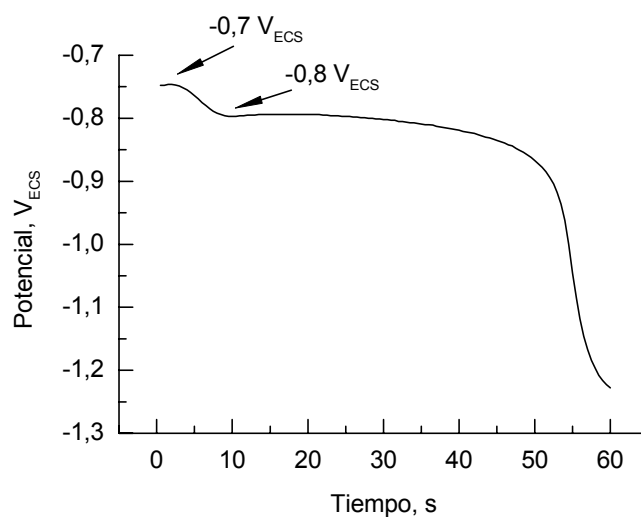


Figura 45. Curva de reducción galvanostática de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en solución desaireada tampón bórico-borato, 0,1 M, pH 9,0 y a 25 °C de temperatura.

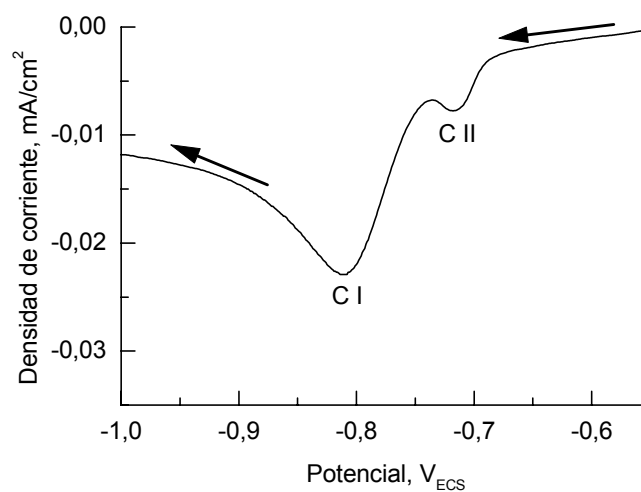


Figura 46. Curva de reducción catódica de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en solución desaireada tampón bórico-borato 0,1 M, pH 9,0 y a 25 °C de temperatura.

4.6.3 CURVA DE POLARIZACIÓN DE LA HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO

La Figura 47 muestra una curva de polarización de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en el intervalo de potencial entre $-1,0$ y $1,0$ V_{ECS} . Se utilizó como electrólito soporte una solución tampón cítrico-citrato $0,1$ M, pH $4,3$ y a 25 $^{\circ}\text{C}$ de temperatura. La velocidad de polarización fue de $0,4$ mV/s. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo. El potencial de corrosión se define a $-0,670$ V_{ECS} .

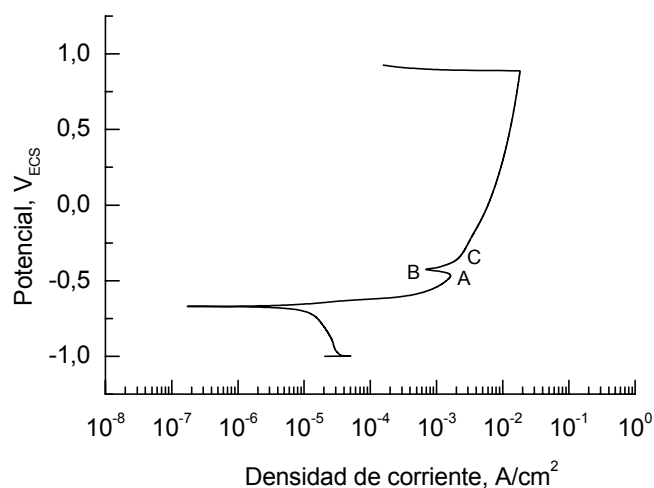


Figura 47. Curva de polarización de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en solución desaireada tampón cítrico-citrato $0,1$ M, pH $4,3$ y a 25 $^{\circ}\text{C}$ de temperatura.

4.6.4 VELOCIDAD DE CORROSIÓN DETERMINADA GRAVIMÉTRICAMENTE DE LA HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO

La Figura 48 muestra los resultados de pérdida de peso de probetas de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. El electrolito soporte fue una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante las primeras 24 horas de ensayo.

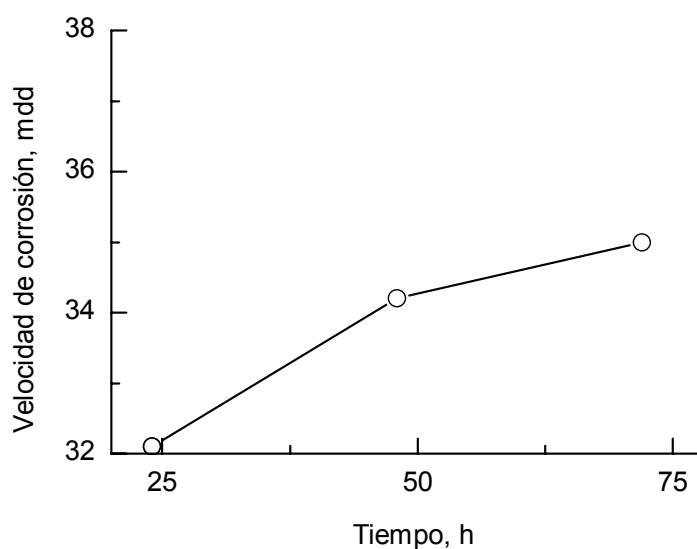


Figura 48. Velocidad de corrosión obtenida gravimétricamente de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura.

4.6.5 MEDIDAS DE IMPEDANCIA DE LA HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO

Las Figuras 49-51 muestran 12 diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. El electrolito soporte fue una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo. La figura contiene, también, los datos simulados.

La Figura 52 muestra tres diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio a 1, 2 y 3 días de ensayo. El electrolito soporte utilizado fue una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo. La figura contiene, también, los datos simulados.

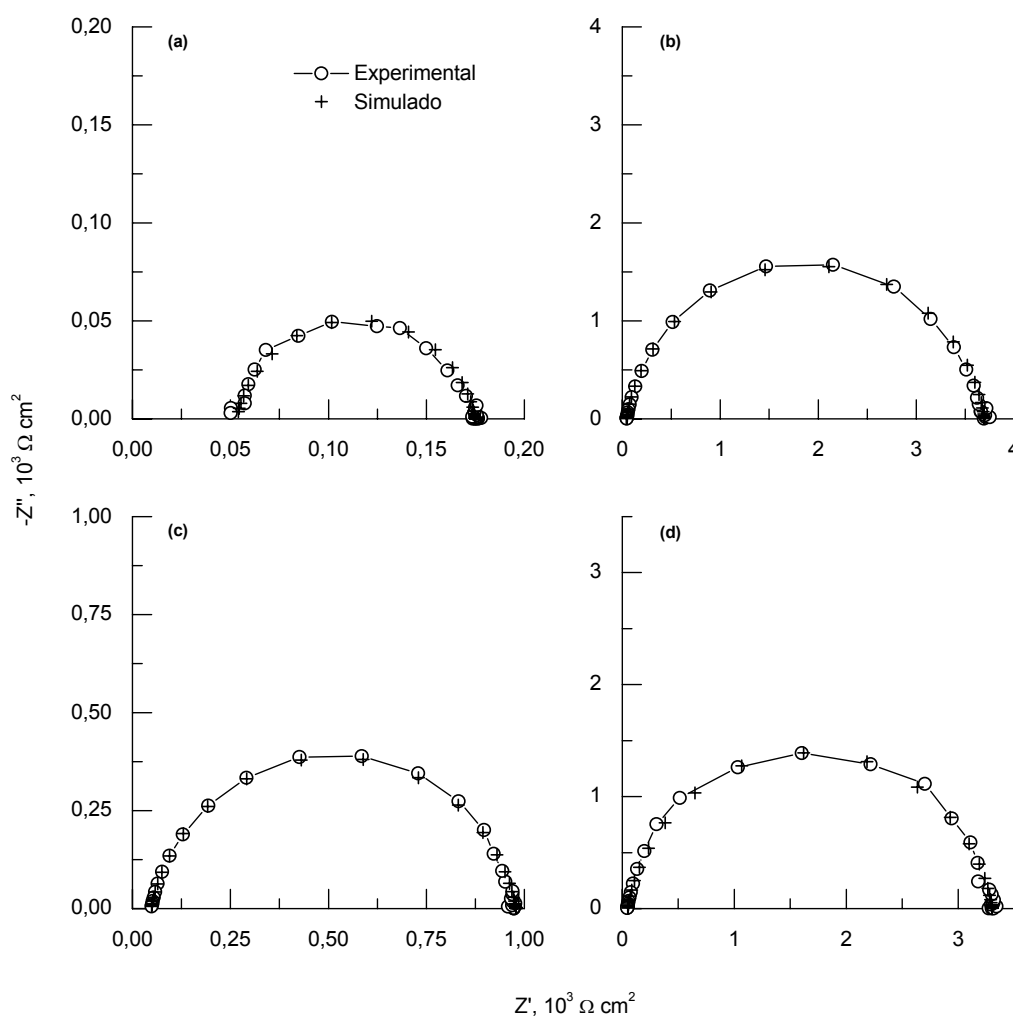


Figura 49. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C, (a) $-1,2 V_{\text{ECS}}$, (b) $-1,15 V_{\text{ECS}}$, (c) $-1,1 V_{\text{ECS}}$ y (d) $-1,05 V_{\text{ECS}}$.

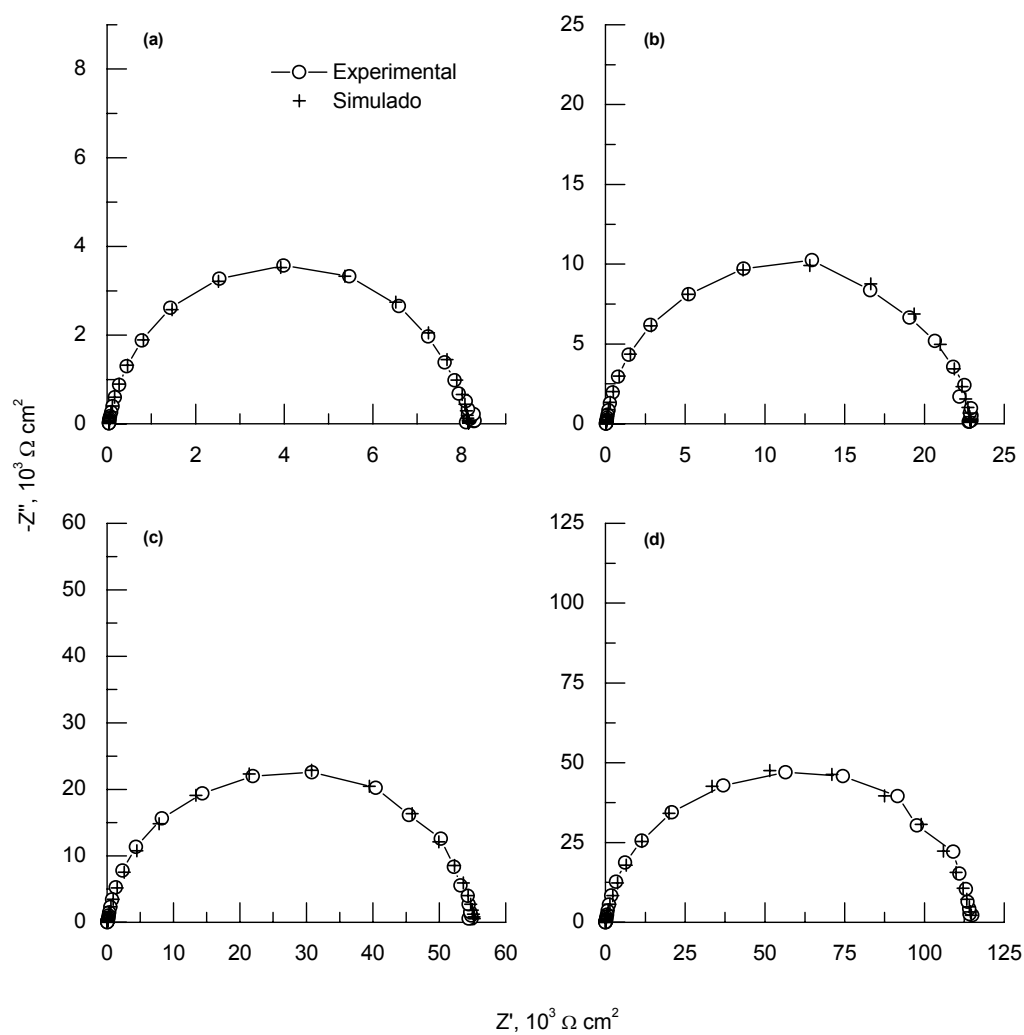


Figura 50. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C, (a) $-1,0 \text{ V}_{\text{ECS}}$, (b) $-0,95 \text{ V}_{\text{ECS}}$, (c) $-0,90 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y (d) $-0,85 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

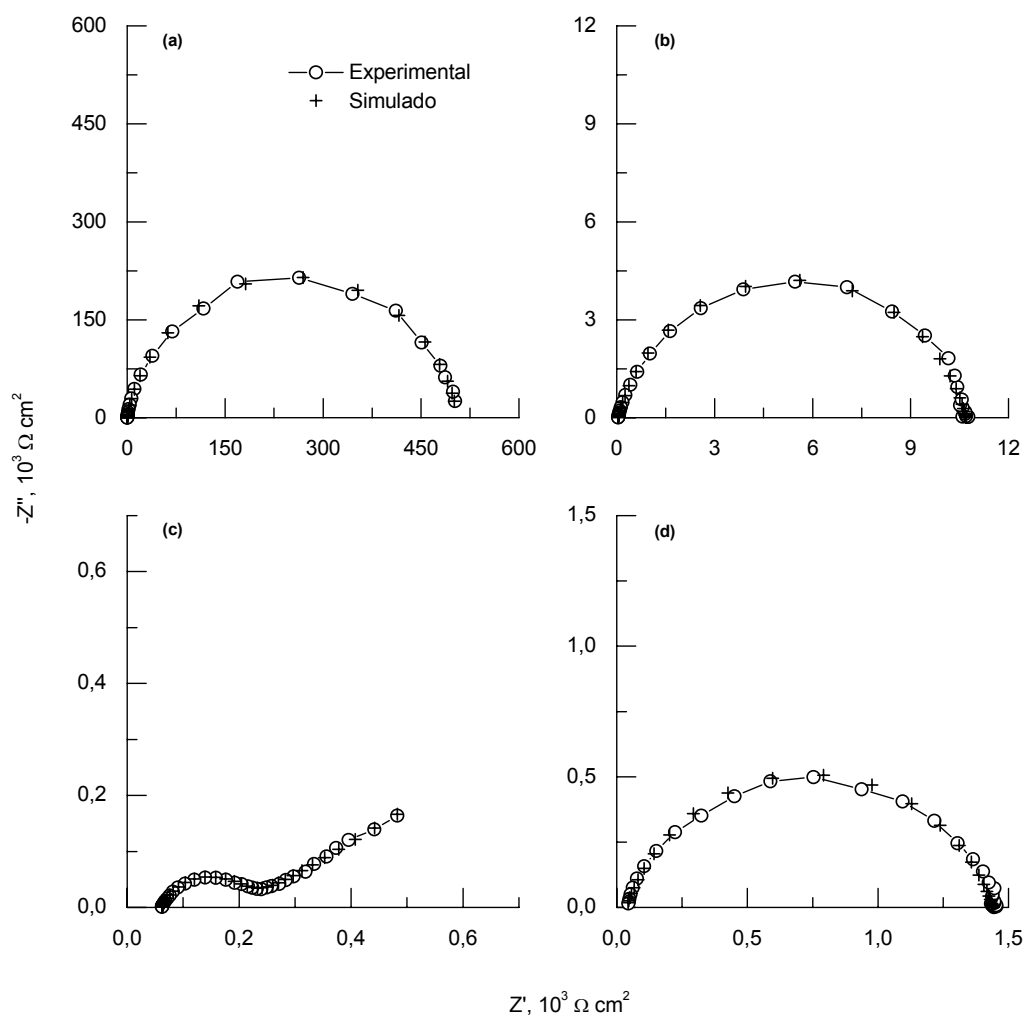


Figura 51. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C, (a) $-0,80 \text{ V}_{\text{ECS}}$, (b) $-0,70 \text{ V}_{\text{ECS}}$, (c) $-0,67 \text{ V}_{\text{ECS}}$ (E_{corr}) y (d) $-0,65 \text{ V}_{\text{ECS}}$. Este último diagrama corresponde a una electrodeposición utilizando 60 segundos.

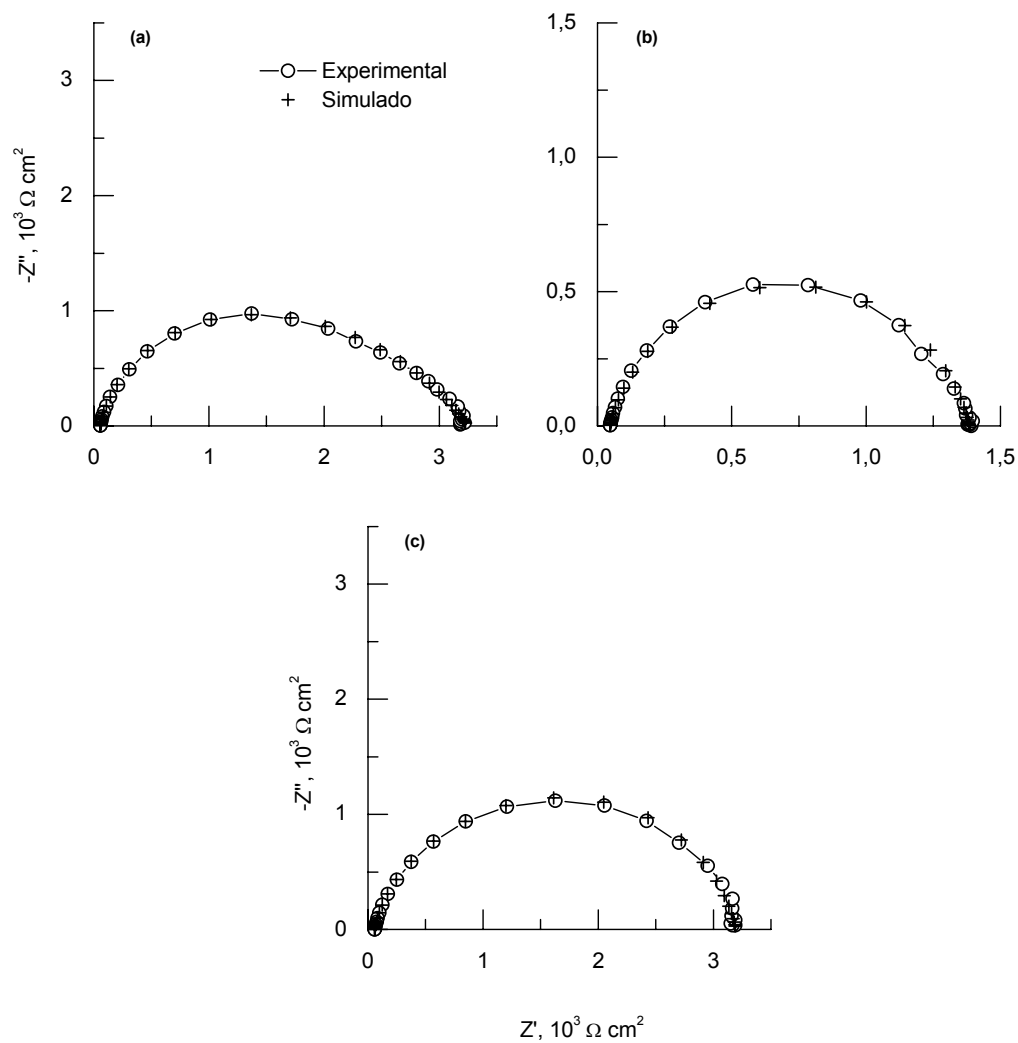


Figura 52. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C, (a) 1, (b) 2 y (c) 3 días de ensayo.

4.6.6 MEDIDAS DE XPS DE LA HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO

Se llevaron a cabo medidas de XPS utilizando la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente.

La Figura 53 muestra un espectro XPS general de la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio. Se observan los picos del carbono, oxígeno, estaño y cerio.

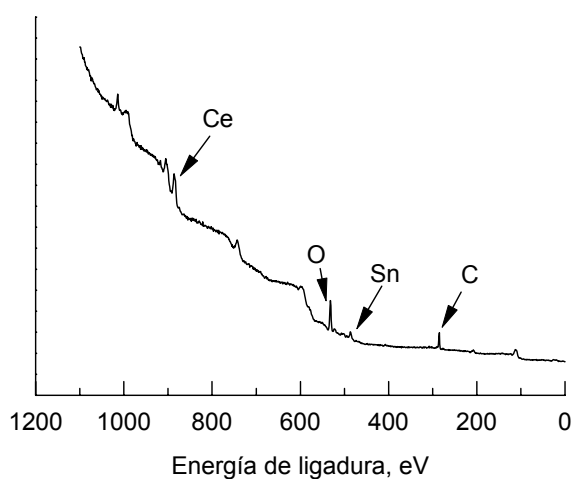


Figura 53. Espectro XPS general de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

La Figura 54 muestra los espectros XPS de alta resolución del C 1s de una muestra original y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente.

La Figura 55 muestra los espectros XPS de alta resolución del O 1s de una muestra original y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. La figura muestra la presencia de óxidos e hidróxidos como componentes mayoritarios.

La Figura 56 muestra los espectros XPS de alta resolución del Sn $3d_{5/2}$ de una muestra original y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

La Figura 57 muestra los espectros XPS de alta resolución del Ce $3d_{5/2}$ de una muestra original y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

La Figura 58 muestra los espectros XPS de alta resolución del C 1s, O 1s, Sn 3d y Ce 3d después de 90 segundos de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

La Figura 59 muestra los espectros XPS de alta resolución del C 1s, O 1s, Sn 3d y Ce 3d después de 390 segundos de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

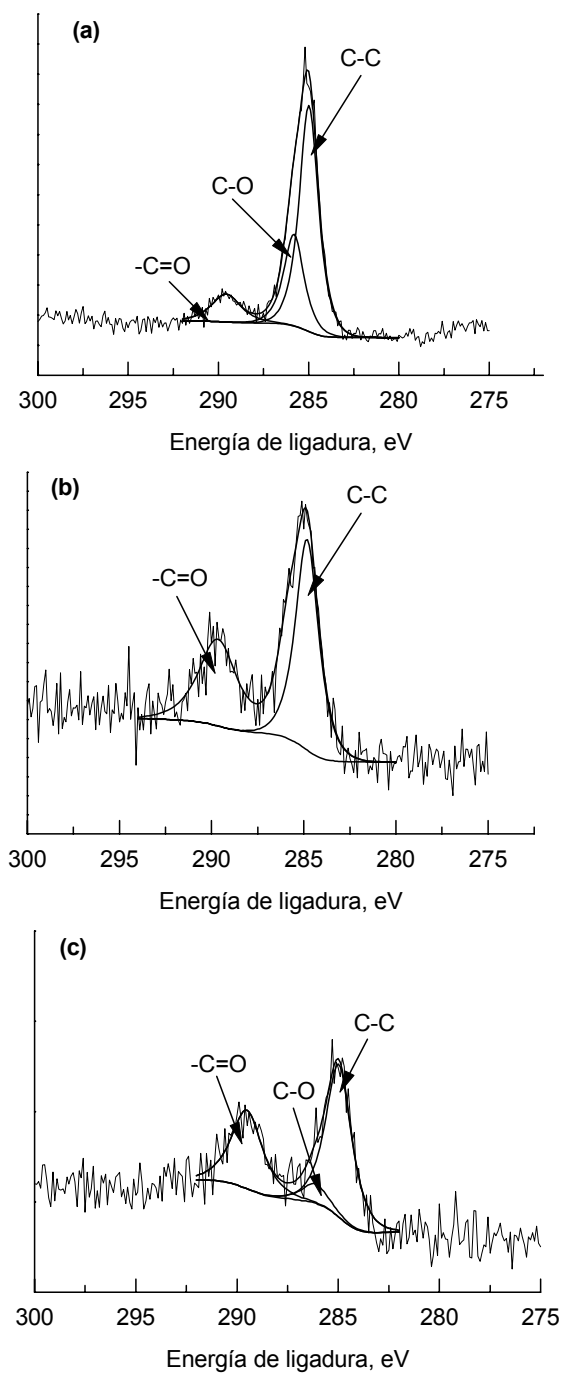


Figura 54. Espectros XPS de alta resolución del C 1s de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, (a) muestra original, (b) 30 y (c) 60 segundos de decapado con iones argón.

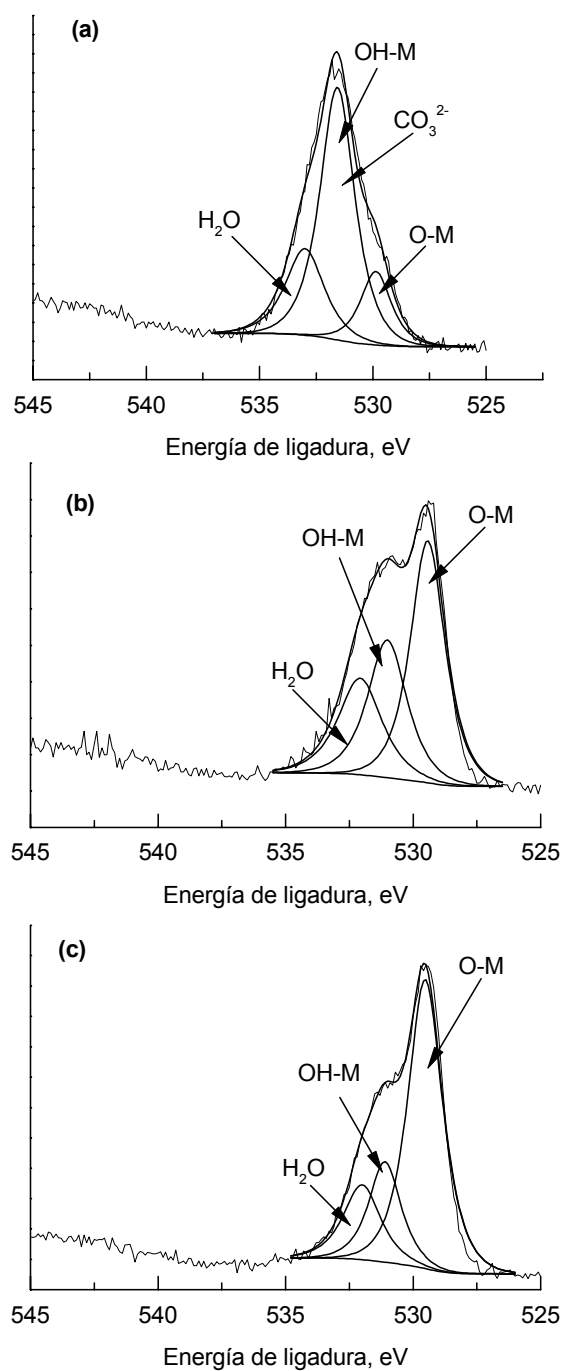


Figura 55. Espectros XPS de alta resolución del O 1s de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, (a) muestra original, (b) 30 y (c) 60 segundos de decapado con iones argón.

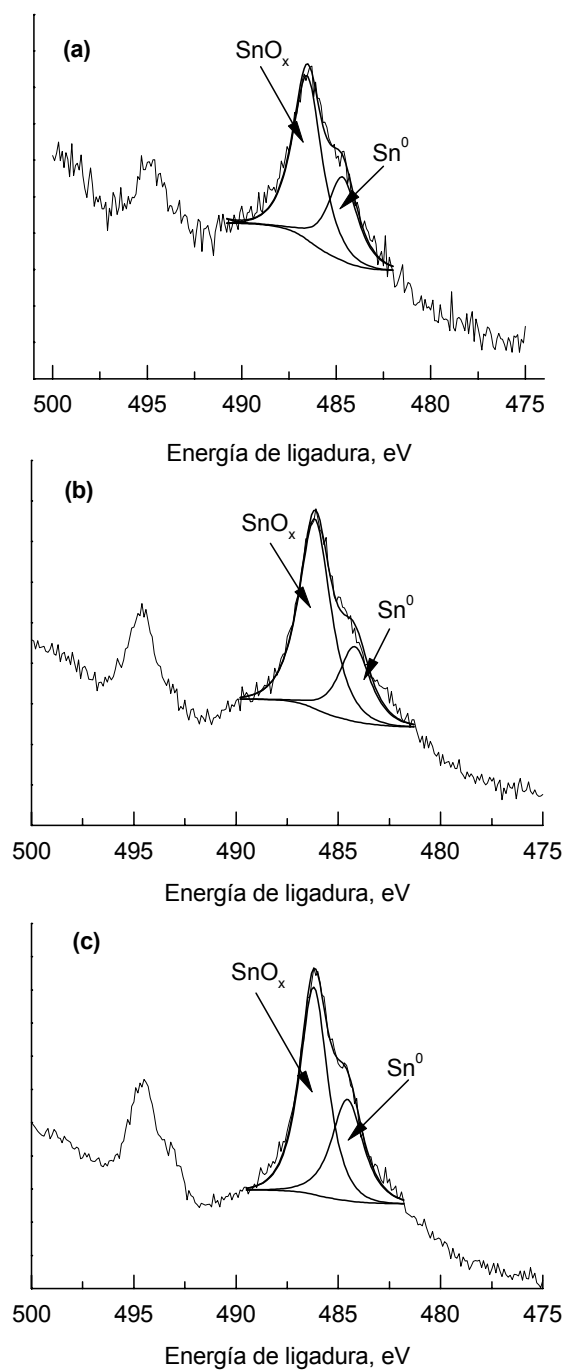


Figura 56. Espectros XPS de alta resolución del Sn $3d_{5/2}$ de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, (a) muestra original, (b) 30 y (c) 60 segundos de decapado con iones argón.

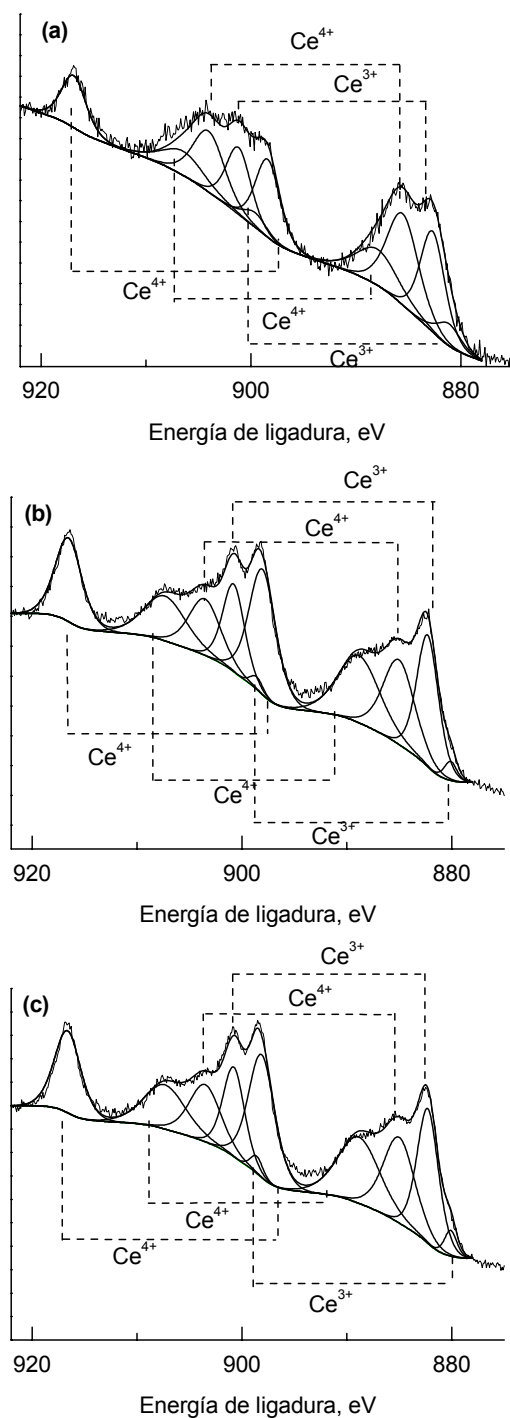


Figura 57. Espectros XPS de alta resolución del Ce 3d de la hojalata pasivada con solución acuosa de $Ce(NO_3)_3$, (a) muestra original, (b) 30 y (c) 60 segundos de decapado con iones argón.

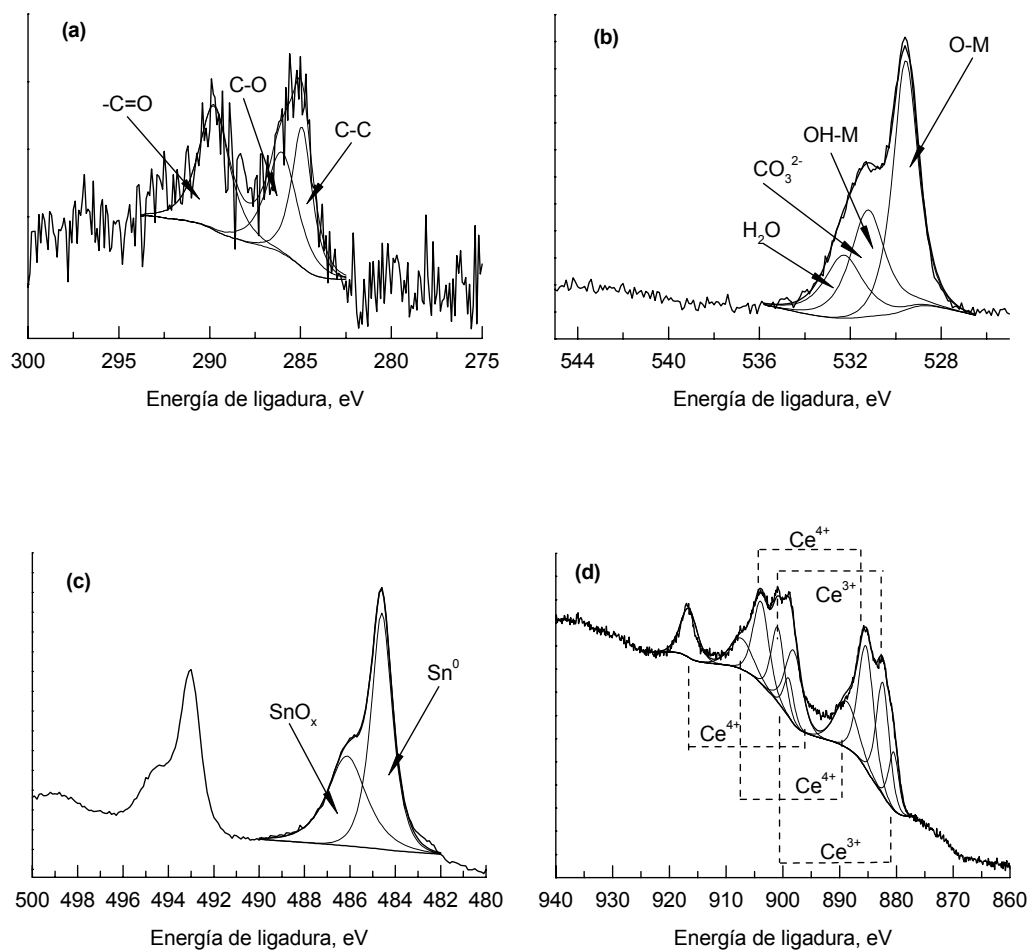


Figura 58. Espectros XPS de alta resolución, (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Sn 3d y (d) Ce 3d de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y después de 90 segundos de decaído con iones argón.

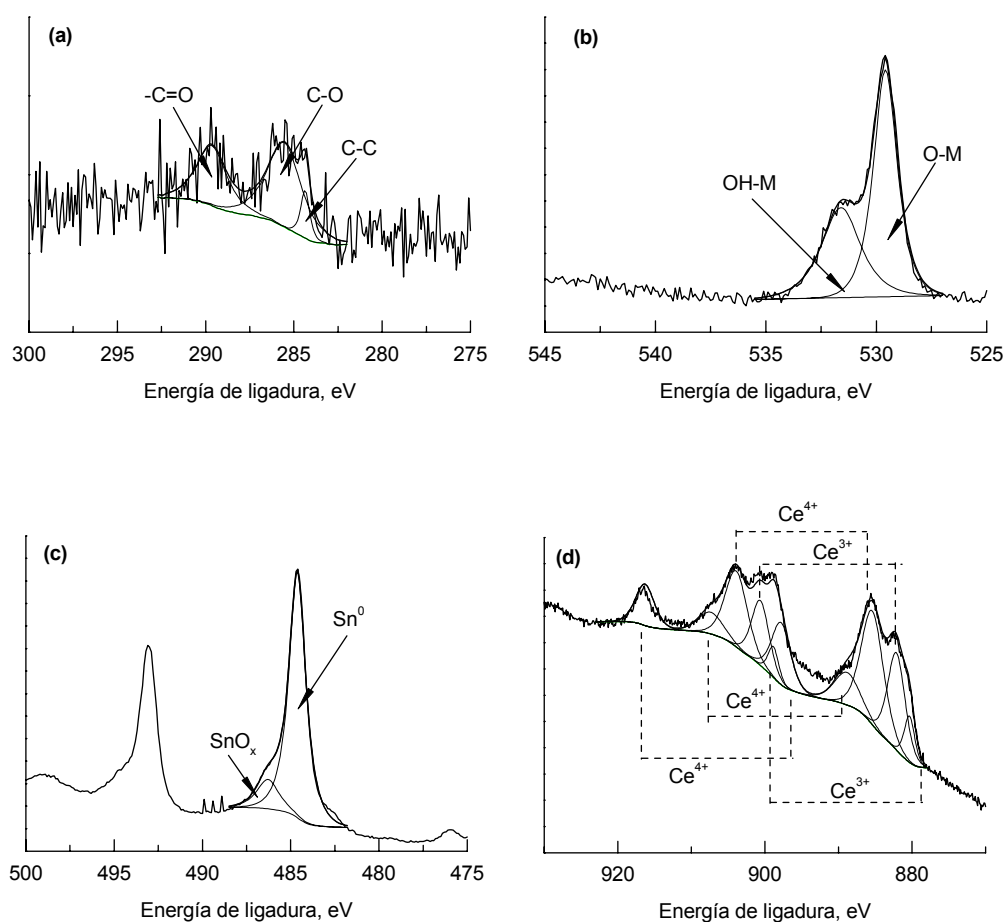


Figura 59. Espectros XPS de alta resolución, (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Sn 3d y (d) Ce 3d de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y después de 390 segundos de decapado con iones argón.

4.6.7 MEDIDAS DE SEM Y EDX DE LA HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO

La Figura 60 muestra una micrografía SEM y un espectro EDX de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente. Se observa que la capa pasiva es uniforme y con una estructura estriada. Los elementos principales son hierro, estaño y cerio.

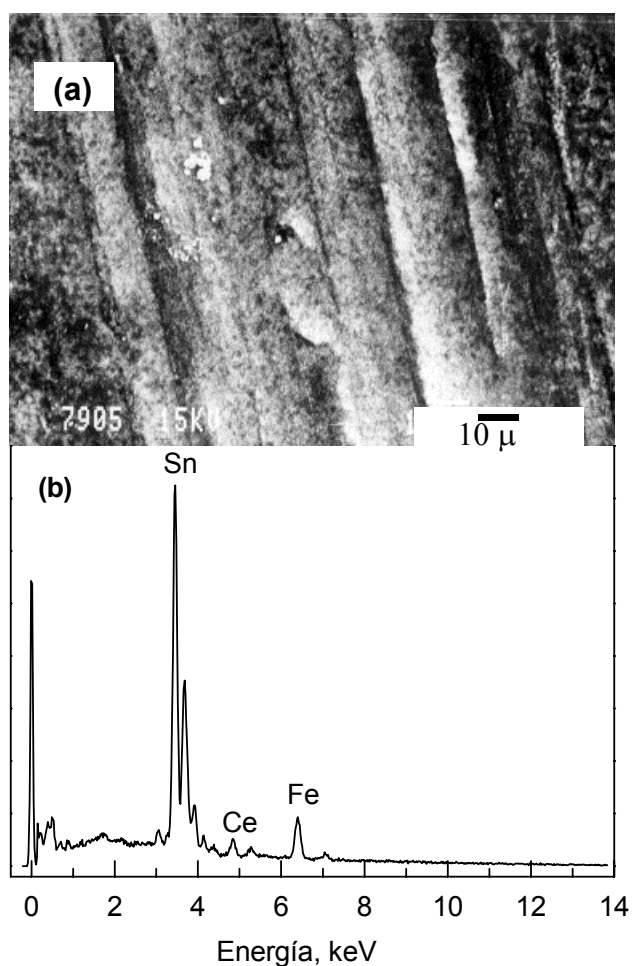
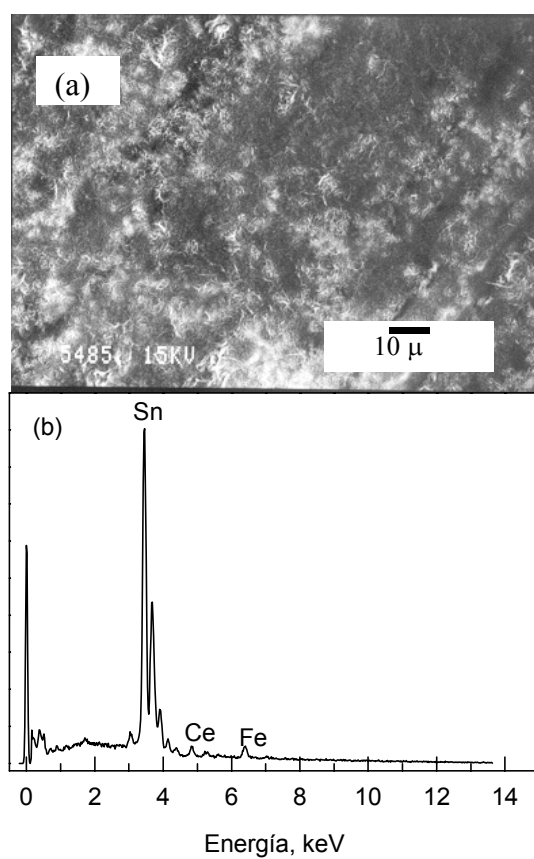
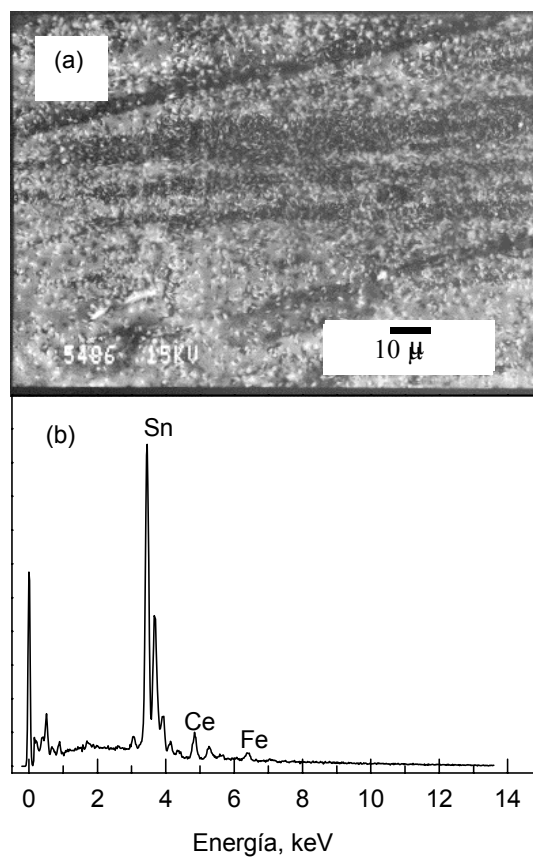


Figura 60. (a) Micrografía SEM y (b) espectro EDX de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

Las Figuras 61 y 62 muestran resultados SEM y EDX de otras zonas de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Se pueden observar los picos de los elementos hierro, estaño y cerio. La capa pasiva también es uniforme.





4.7 HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN DE NITRATO DE CERIO UTILIZANDO AGUA DESTILADA COMO DISOLVENTE, TEMPERATURA 25 °C, TIEMPO DE PASIVADO 30 SEGUNDOS Y BARNIZADA

4.7.1 MEDIDAS DE IMPEDANCIA DE LA HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO Y BARNIZADA

La Figura 63 muestra un diagrama de *Nyquist* de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente y posteriormente barnizada, utilizando como barniz un epoxifenólico convencional. El electrolito soporte utilizado fue una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo. La figura contiene, también, los datos simulados.

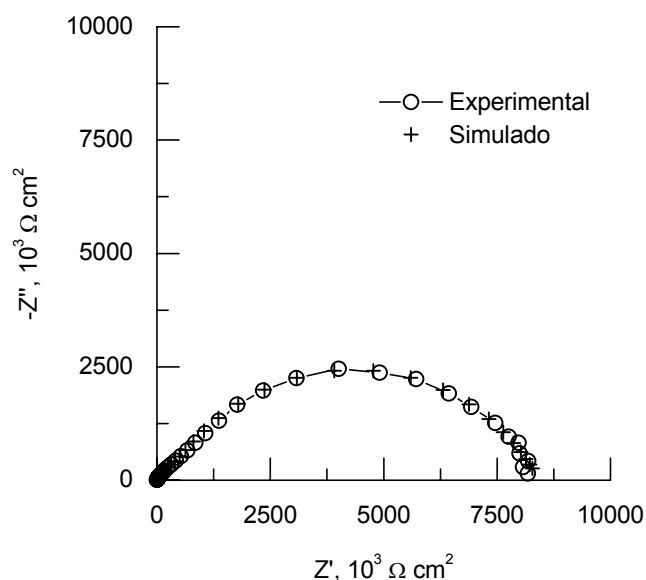


Figura 63. Diagrama de *Nyquist* de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y barnizada en solución desairada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura.

4.8 HOJALATA PASIVADA UTILIZANDO SOLUCIÓN DE NITRATO DE CERIO Y AGUA DESTILADA COMO DISOLVENTE, TEMPERATURA 50 °C Y TIEMPO DE PASIVADO 10 SEGUNDOS

Se utilizó un segundo procedimiento de pasivado de la hojalata, consistente en utilizar una temperatura de 50 °C y un tiempo de pasivado de 10 segundos. La concentración de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 10000 ppm, y la densidad de corriente, $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, son idénticas al apartado anterior.

4.8.1 MEDIDAS DE IMPEDANCIA DE LA HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN ACUOSA DE NITRATO DE CERIO 50 °C DE TEMPERATURA Y DURANTE 10 SEGUNDOS

La Figura 64 muestra un diagrama de *Nyquist* de la hojalata pasivada con este segundo procedimiento. El electrolito soporte utilizado fue una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo. La figura contiene, también, los datos simulados.

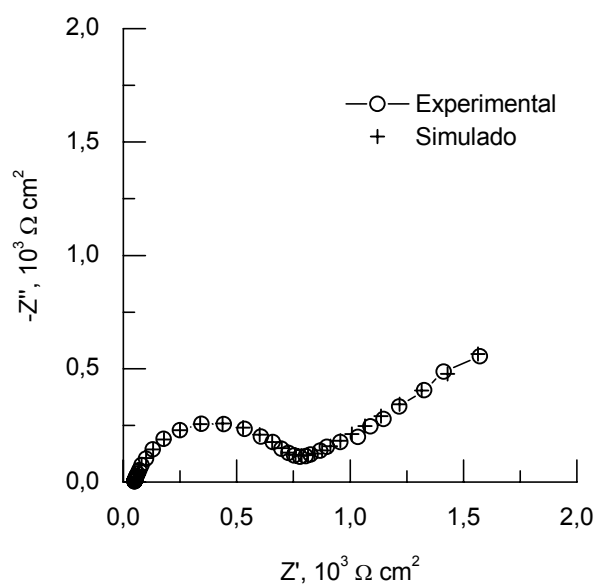


Figura 64. Diagrama de *Nyquist* de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (segundo procedimiento: 50 °C y 10 segundos) en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura.

4.9 HOJALATA PASIVADA CON NITRATO DE CERIO Y 2-BUTOXIETANOL COMO DISOLVENTE

La capa de pasivado de color amarillo, mencionada anteriormente, al barnizarla se observaba la formación de ampollas (ver Figura 65). Para evitar este fenómeno, no deseado, se utilizó un procedimiento alternativo. Consistente en utilizar el 2-butoxietanol como disolvente orgánico del nitrato de cerio. De esta forma, se obtenía una capa de pasivado más uniforme que la anterior, donde se utilizaba agua destilada como disolvente.

Se realizaron ensayos cambiando la solución acuosa de nitrato de cerio. La disolución de electrodeposición estaba formada por 10000 ppm de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ disueltos en 98% de 2-butoxietanol y 2% de agua destilada. Las condiciones de la electrodeposición fueron idénticas a cuando se utilizaba agua destilada como disolvente, una densidad de corriente de $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, tiempo 30 segundos y 25°C de temperatura.

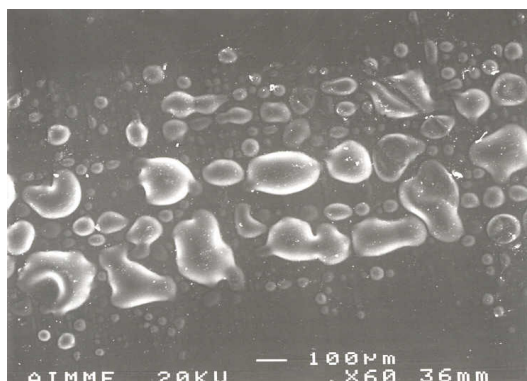


Figura 65. Micrografía SEM de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y barnizada.

4.9.1 CURVA DE POLARIZACIÓN DE LA HOJALATA PASIVADA CON NITRATO DE CERIO Y 2-BUTOXIETANOL

La Figura 66 muestra una curva de polarización de la hojalata pasivada con nitrato de cerio $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$ en presencia de 2-butoxietanol, con una velocidad de polarización de $0,4 \text{ mV/s}$ en un intervalo de $-1,0$ a $1,0 \text{ V}_{\text{ECS}}$. El electrolito soporte utilizado fue una solución tampón cítrico-citrato $0,1 \text{ M}$, $\text{pH } 4,3$ y a 25°C de temperatura. La solución tampón se desaireó durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo. El potencial de corrosión se definió a $-0,747 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

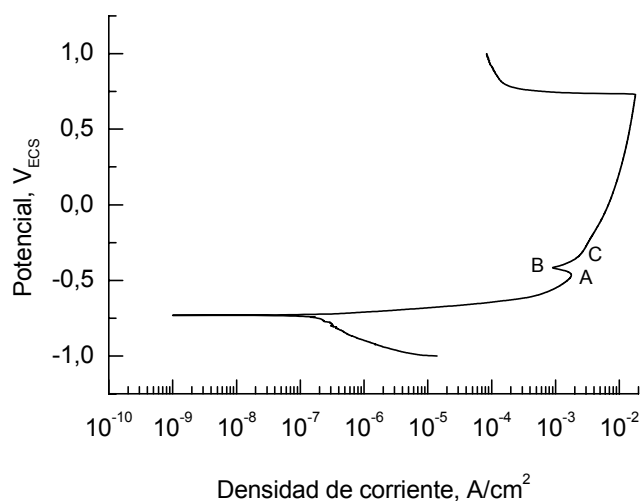


Figura 66. Curva de polarización de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol en solución desaireada tampón cítrico-citrato $0,1 \text{ M}$, $\text{pH } 4,3$ y a 25°C de temperatura.

4.9.2 CURVA DE REDUCCIÓN CATÓDICA DE LA HOJALATA PASIVADA CON NITRATO DE CERIO Y 2-BUTOXIETANOL

La Figura 67 muestra una curva de reducción catódica de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol como disolvente. El electrolito soporte utilizado fue una solución tampón bórico-borato 0,1 M, pH 9,0 y a 25 °C de temperatura. Se observa la formación de dos picos a $-0,750 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y $-0,828 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

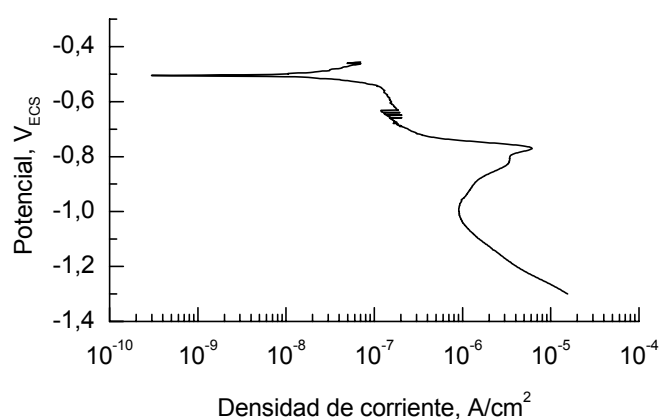


Figura 67. Curva de reducción catódica de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol en solución desaireada tampón bórico-borato 0,1 M, pH 9,0 y a 25 °C de temperatura.

4.9.3 MEDIDAS DE IMPEDANCIA DE LA HOJALATA PASIVADA CON NITRATO DE CERIO Y 2-BUTOXIETANOL

Las Figuras 68 y 69 muestran 8 diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol como disolvente. El electrolito soporte utilizado fue una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo. La figura contiene, también, los datos simulados.

Las Figuras 70 y 71 muestran 6 diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol como disolvente. El electrolito soporte utilizado fue una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 35 °C de temperatura. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo. La figura contiene, también, los datos simulados.

Las Figuras 72 y 73 muestran 6 diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol como disolvente. El electrolito soporte utilizado fue una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 45 °C de temperatura. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo. La figura contiene, también, los datos simulados.

La Figura 74 muestra cuatro diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol como disolvente de distintas concentraciones (7,5-1,0 M). El electrolito soporte fue una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo. La figura contiene, también, los datos simulados.

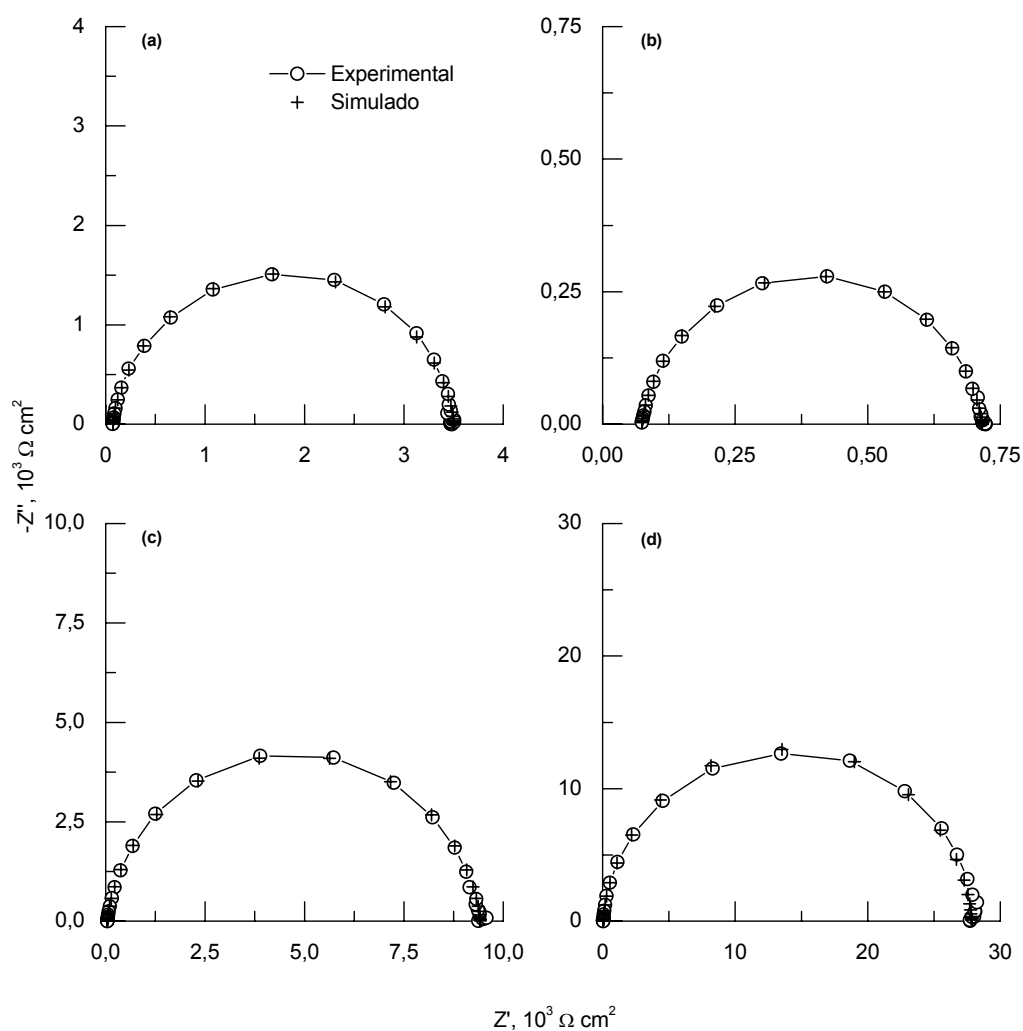


Figura 68. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C, (a) $-1,2 V_{ECS}$, (b) $-1,1 V_{ECS}$, (c) $-1,0 V_{ECS}$ y (d) $-0,95 V_{ECS}$.

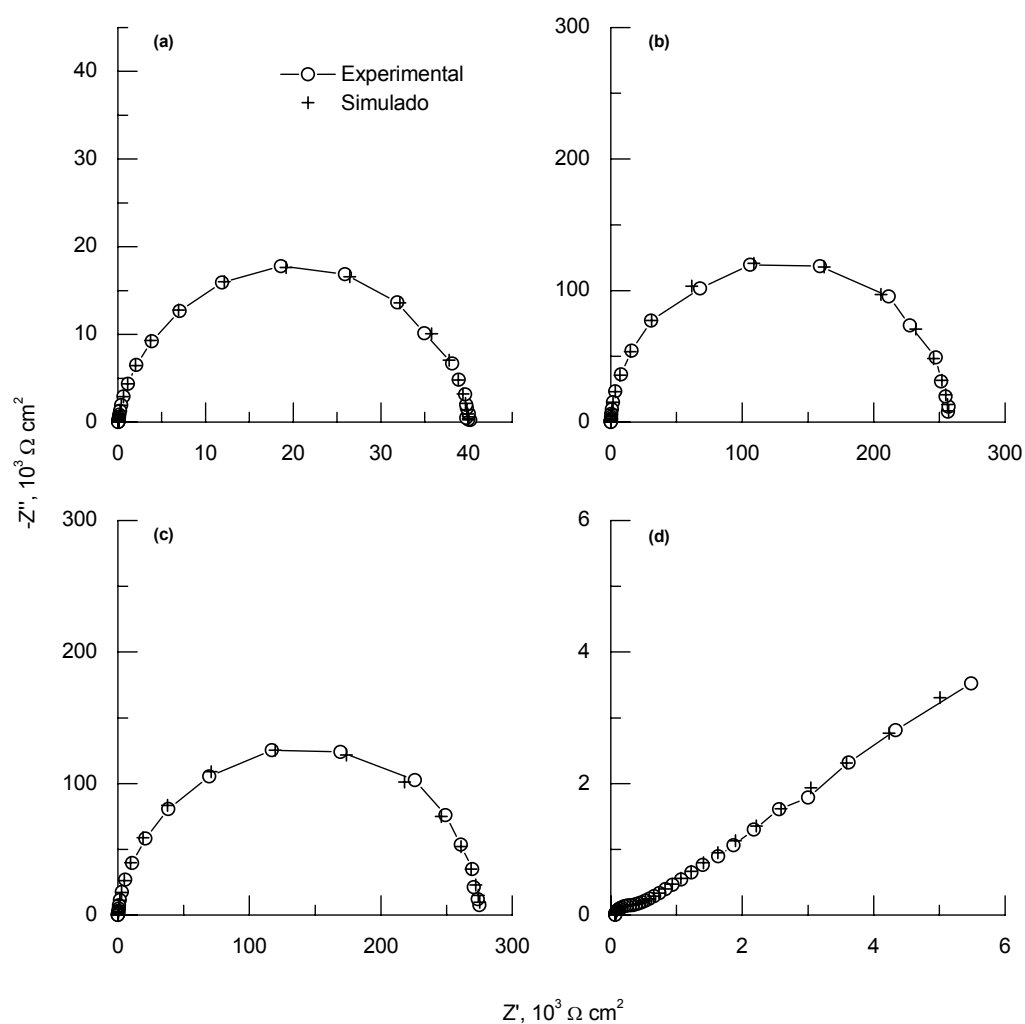


Figura 69. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C, (a) $-0,9 V_{ECS}$, (b) $-0,85 V_{ECS}$, (c) $-0,8 V_{ECS}$ y (d) $-0,747 V_{ECS} (E_{corr})$.

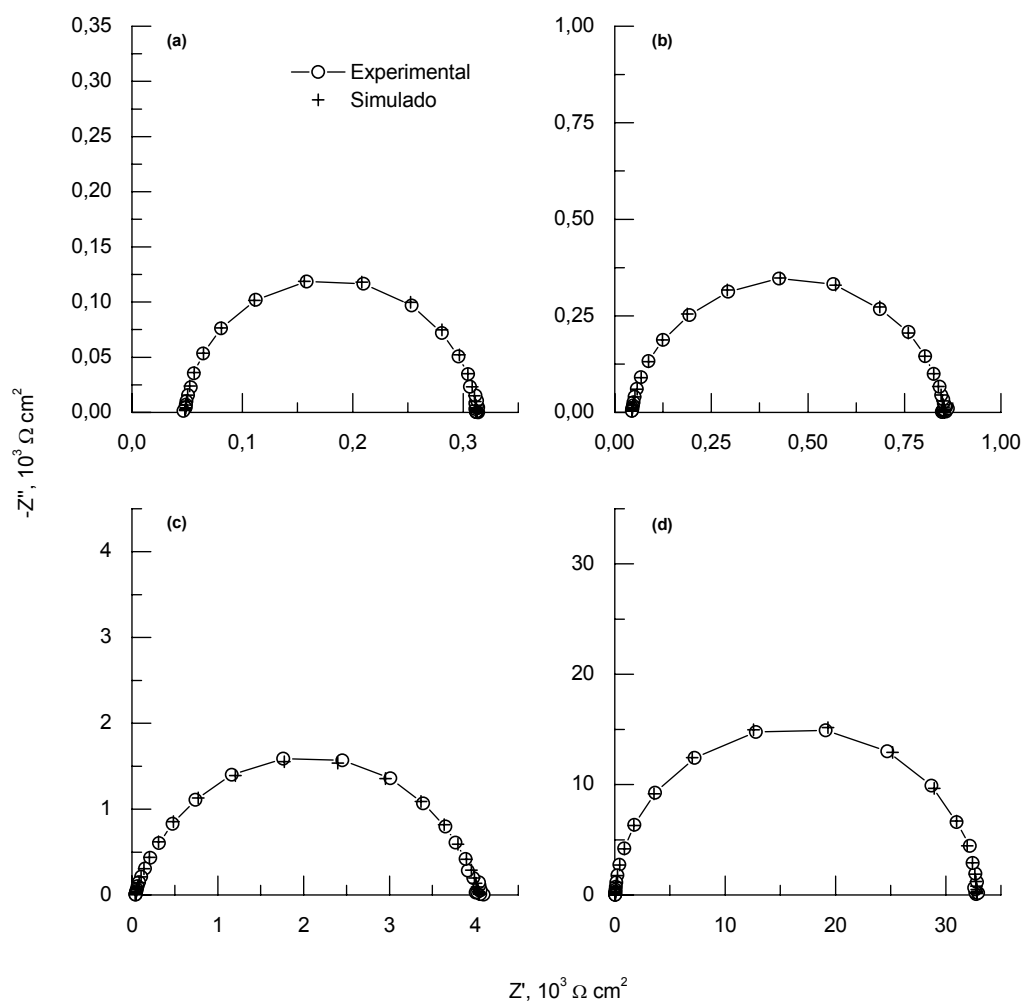


Figura 70. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 35 °C, (a) $-1,2 \text{ V}_{\text{ECS}}$, (b) $-1,1 \text{ V}_{\text{ECS}}$, (c) $-1,0 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y (d) $-0,9 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

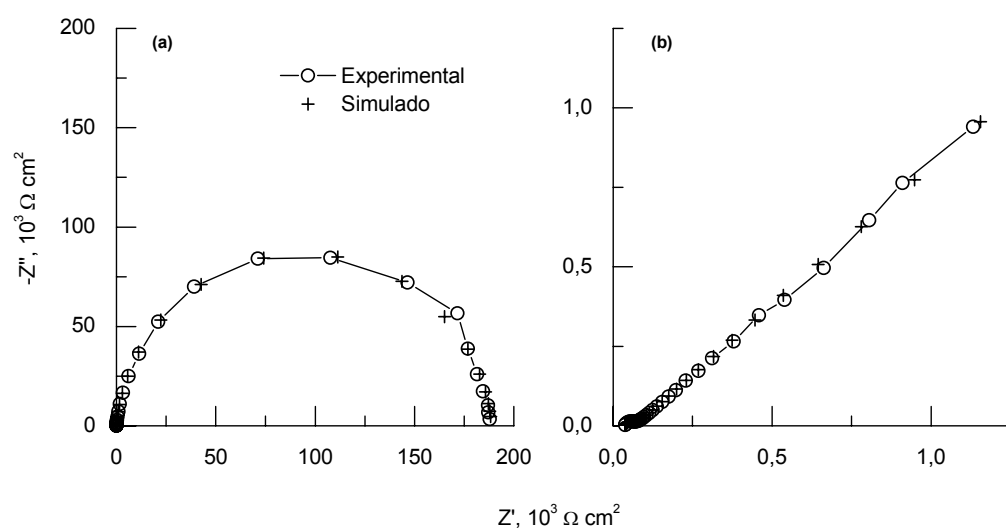


Figura 71. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 35 °C, (a) $-0,8 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y (b) $-0,7 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

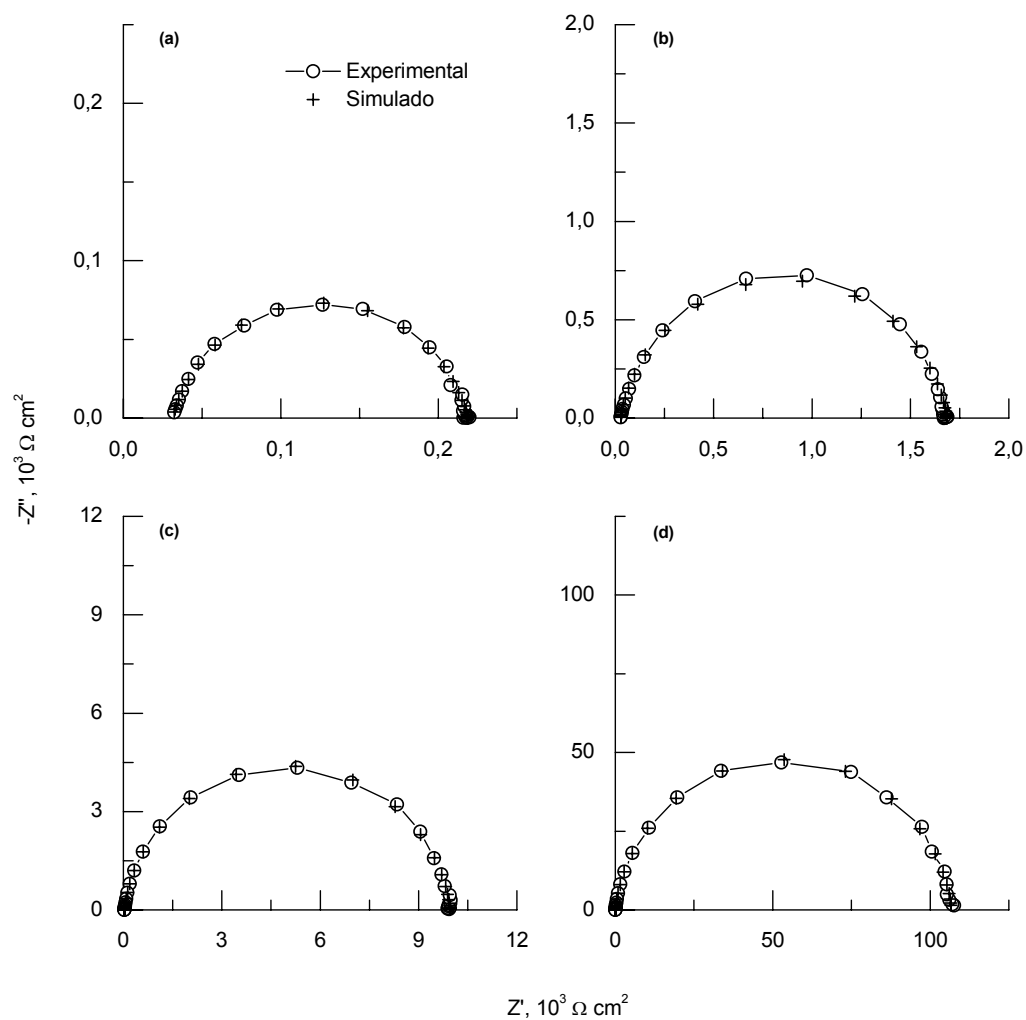


Figura 72. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 45 °C, (a) $-1,2 \text{ V}_{\text{ECS}}$, (b) $-1,1 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y (c) $-1,0 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y (d) $-0,9 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

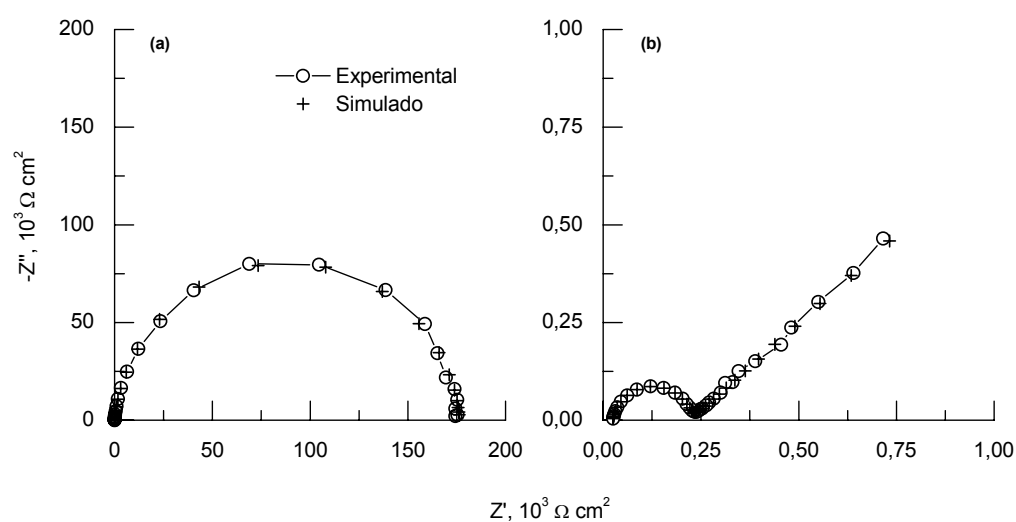


Figura 73. Diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 45 °C, (a) $-0,8 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y (b) $-0,7 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

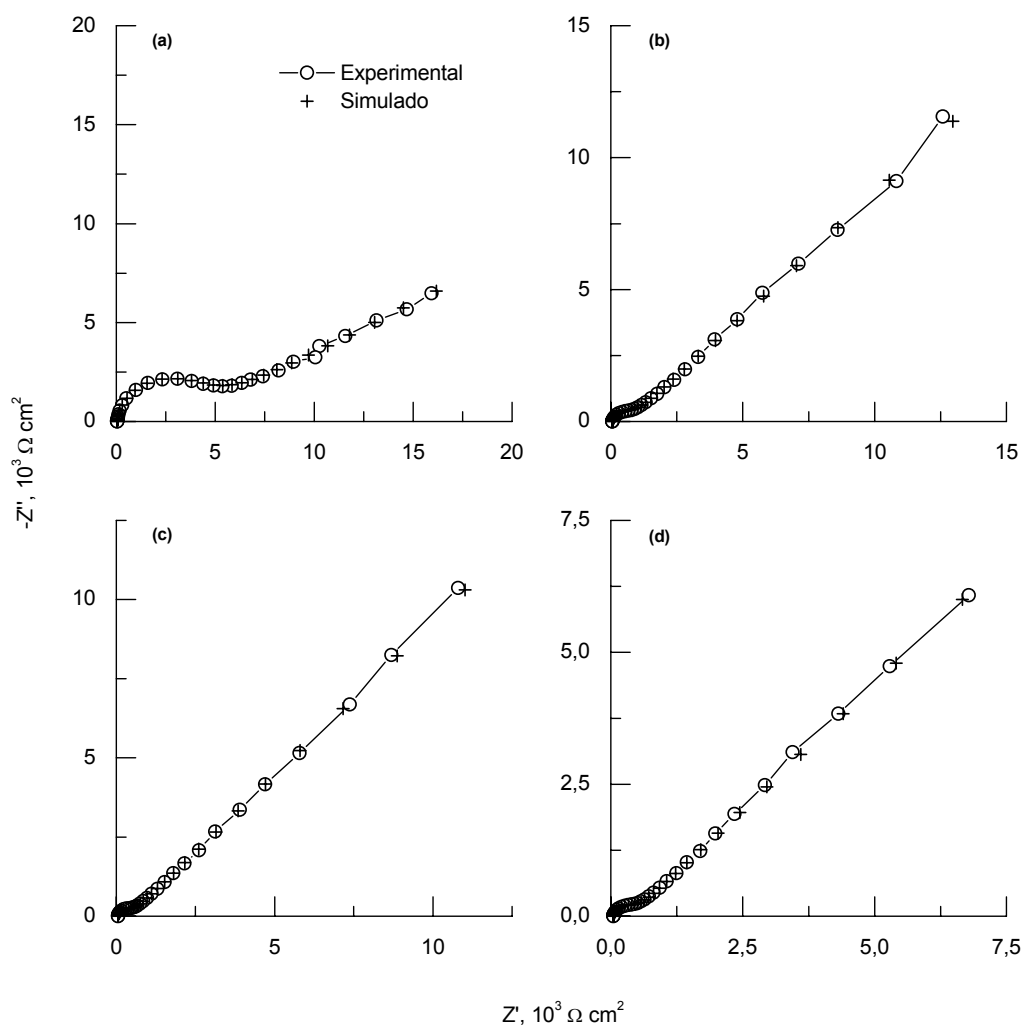


Figura 74. Diagramas de Nyquist de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y (a) 98% (7,5 M), (b) 50% (3,8 M), (c) 25% (1,9 M) y (d) 12,5% (1,0 M) 2-butoxietanol en solución desaireada tampón cítrico-citrato, 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura.

4.9.4 MEDIDAS DE XPS DE HOJALATA PASIVADA CON NITRATO DE CERIO Y 2-BUTOXIETANOL

La Figura 75 muestra un espectro XPS general de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol como disolvente. Se observan los picos del carbono, oxígeno, estaño y cerio.

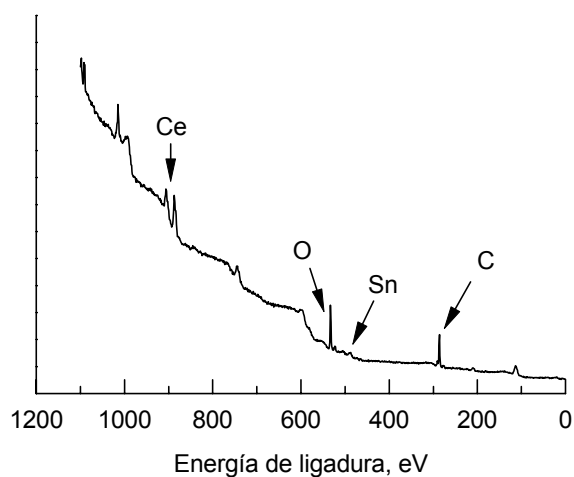


Figura 75. Espectro XPS general de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol.

La Figura 76 muestra los espectros XPS de alta resolución del C 1s de una muestra original y después de 60 y 360 segundos de decapado con iones argón de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol como disolvente.

La Figura 77 muestra los espectros XPS de alta resolución del O 1s de una muestra original y después de 60 y 360 segundos de decapado con iones argón de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol como disolvente.

La Figura 78 muestra los espectros XPS de alta resolución del Sn $3d_{5/2}$ de una muestra original y después de 60 y 360 segundos de decapado con iones argón de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol como disolvente.

La Figura 79 muestra los espectros XPS de alta resolución del Ce 3d de una muestra original y después de 60 y 360 segundos de decapado con iones argón de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol como disolvente.

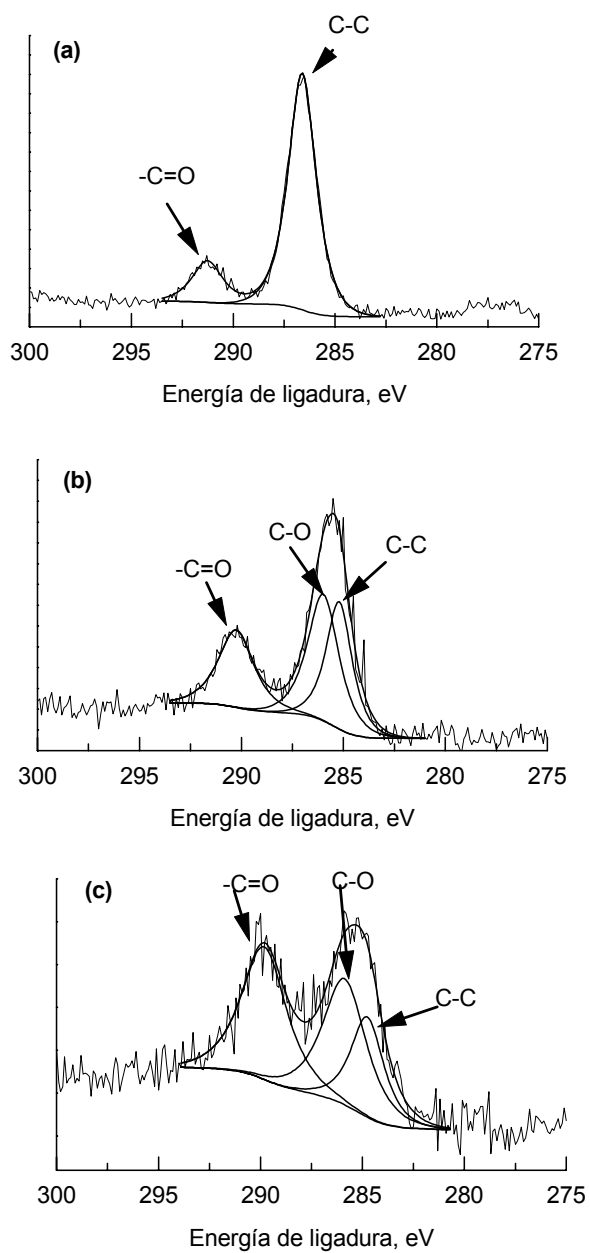


Figura 76. Espectros XPS de alta resolución del C 1s de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol, (a) muestra original, (b) 60 y (c) 360 segundos de decapado con iones argón.

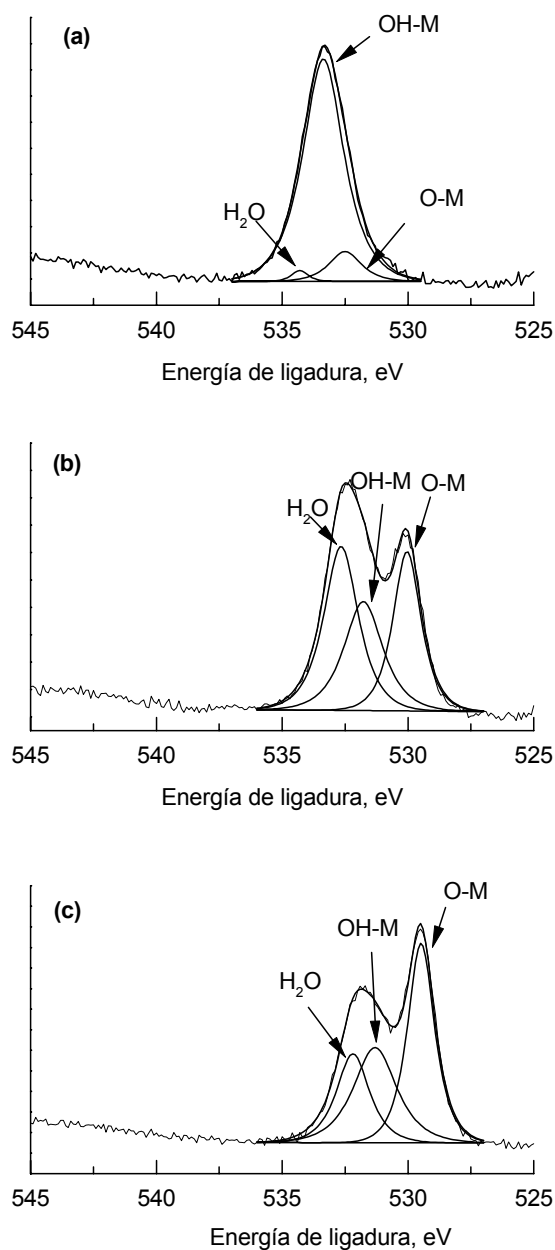


Figura 77. Espectros XPS de alta resolución del O 1s de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol, (a) muestra original, (b) 60 y (c) 360 segundos de decaído con iones argón.

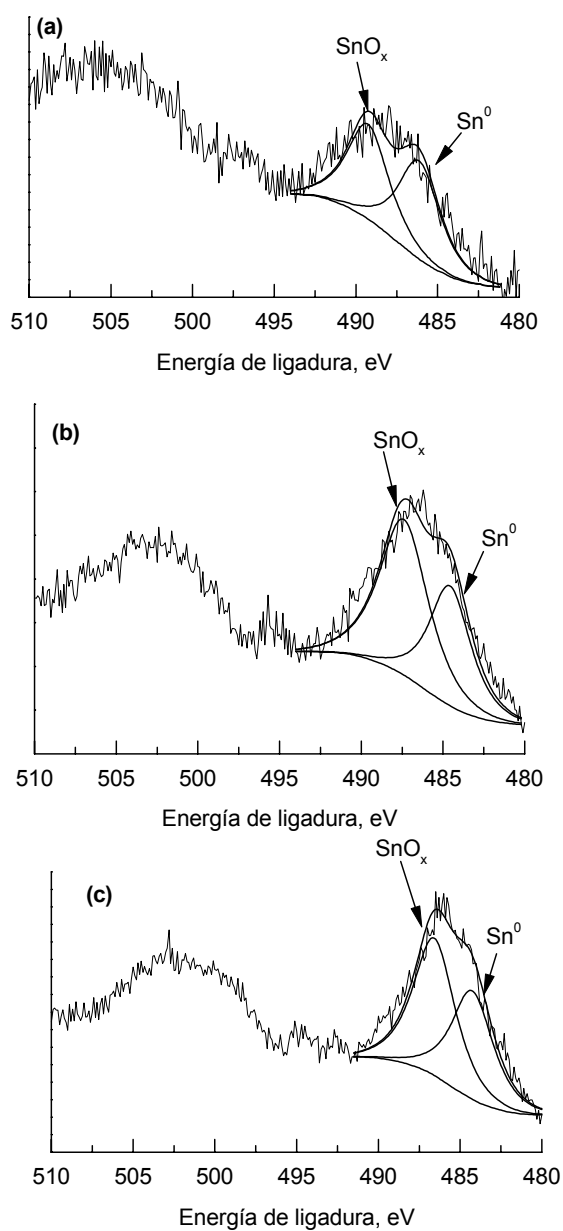


Figura 78. Espectros XPS de alta resolución del Sn $3d_{5/2}$ de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol, (a) muestra original, (b) 60 y (c) 360 segundos de decaído con iones argón.

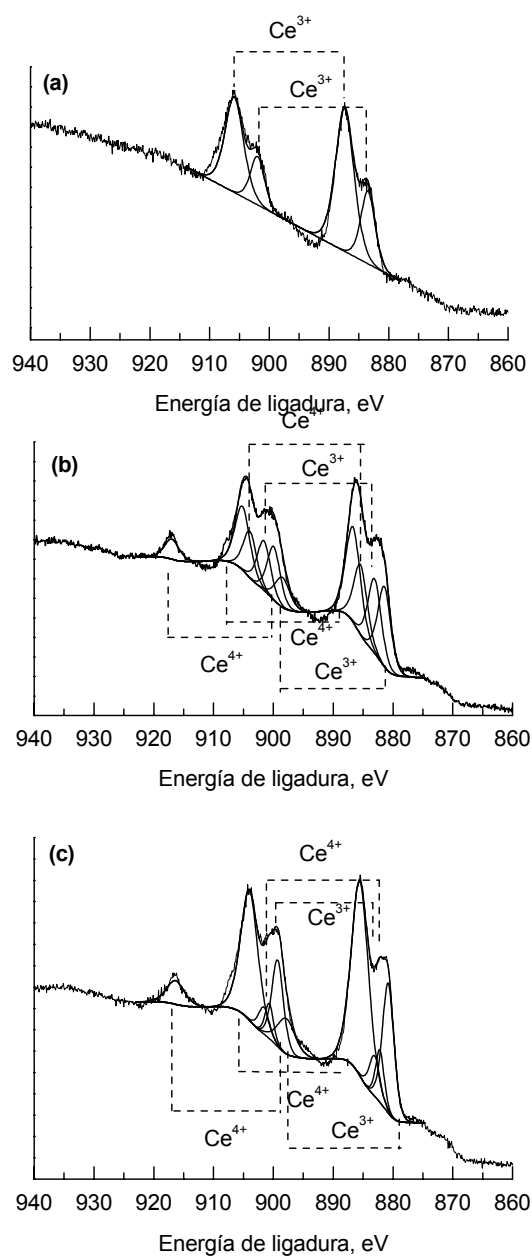


Figura 79. Espectros XPS de alta resolución del Ce 3d de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol, (a) muestra original, (b) 60 y (c) 360 segundos de decapado con iones argón.

5 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

5 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

5.1 HOJALATA SIN PASIVAR

5.1.1 MEDIDAS DE CORRIENTE CONTINUA Y PÉRDIDA DE PESO

La Figura 3 muestra una curva de polarización de la hojalata sin pasivar obtenida utilizando como electrólito una solución desaireada tampón cítrico-citrato de concentración 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C. El potencial de corrosión se define a $-0,684 V_{ECS}$. Se observa en las primeras etapas del proceso de disolución, un comportamiento de *Tafel* hasta definir el punto *A*. La disolución metálica está controlada por la reacción anódica, en la que las propiedades semiconductoras de los óxidos SnO y SnO₂, facilitan el proceso de disolución del estaño [91].

En la curva anódica se observa un primer punto *A*, (Figura 3), en el que se produce la formación del Sn(OH)₂ o el óxido de estaño(II) hidratado (SnO·H₂O) sobre la superficie metálica, de acuerdo con un mecanismo de disolución-precipitación [92,93]. El descenso en la densidad de corriente hasta alcanzar el punto *B*, se puede atribuir a la deshidratación del hidróxido de estaño el cual es menos estable que el correspondiente óxido [94-97]. Posteriormente, se produce un nuevo aumento en la densidad de corriente a $\sim -0,5 V_{ECS}$ hasta alcanzar el punto *C* que se puede atribuir a la formación del hidróxido de estaño(IV) [Sn(OH)₄] o del óxido de estaño(IV) hidratado (SnO₂·H₂O). Con posterioridad al punto *C*, se observa la formación de un rellano en el que se produce la pasivación de la hojalata, en dicha región un incremento en la polarización no produce un aumento de la densidad de corriente. De forma similar al punto *B*, el descenso de la densidad de corriente observado a $\sim 1,0 V_{ECS}$ se puede atribuir a la deshidratación del hidróxido de estaño(IV) [95].

En las condiciones experimentales ensayadas, electrólito cítrico-citrato a una concentración de 0,1 M, pH 4,3 y en la región de potencial estudiada, no se observó corrosión localizada. Estos resultados corroboran la información disponible en la literatura [98].

Las etapas iniciales del proceso de pasivación del estaño, presente en la capa más externa de la hojalata, se pueden asociar a un mecanismo de disolución-precipitación de Sn(OH)_2 o SnO , e inmediatamente después de la formación de la capa pasiva estos compuestos se oxidan a una forma más estable, Sn(OH)_4 . A medida que se aumenta la polarización hacia potenciales más positivos, la capa inicialmente formada de Sn(OH)_4 evoluciona a una forma más estable (SnO_2) [94,99]. La deshidratación del hidróxido de estaño puede tener lugar en la superficie del electrodo durante la polarización anódica y la capa pasiva se hace más compacta y protectora [95]. La formación de compuestos de estaño(IV) puede tener lugar tanto por oxidación directa del metal (Sn^0) como por conversión de los compuestos de estaño(II) en estaño(IV).

La Figura 4 muestra la velocidad de corrosión (mdd) determinada mediante pérdida de peso de la hojalata sin pasivar, utilizando una solución desaireada tampón cítrico-citrato de concentración 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C. Se observa que la velocidad de corrosión aumenta a medida que lo hace el tiempo de ensayo, obteniéndose para 72 horas una velocidad de corrosión de 39 mdd. La velocidad de corrosión se determinó utilizando la Ecuación (9).

5.1.2 MEDIDAS DE IMPEDANCIA

Las Figuras 5-7 muestran los diagramas de *Nyquist* de la hojalata sin pasivar obtenidos a distintos potenciales y tiempos de ensayo. Se utilizó como electrólito soporte una solución desaireada tampón cítrico-citrato de concentración 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C. Las figuras contienen, también, los datos simulados. La Figura 80 muestra los circuitos eléctricos equivalentes utilizados en la simulación de los datos de impedancia. La Tabla II incluye los parámetros utilizados en la simulación. Los valores de dichos parámetros se han obtenido utilizando un programa no lineal de mínimos cuadrados complejos (CNLS).

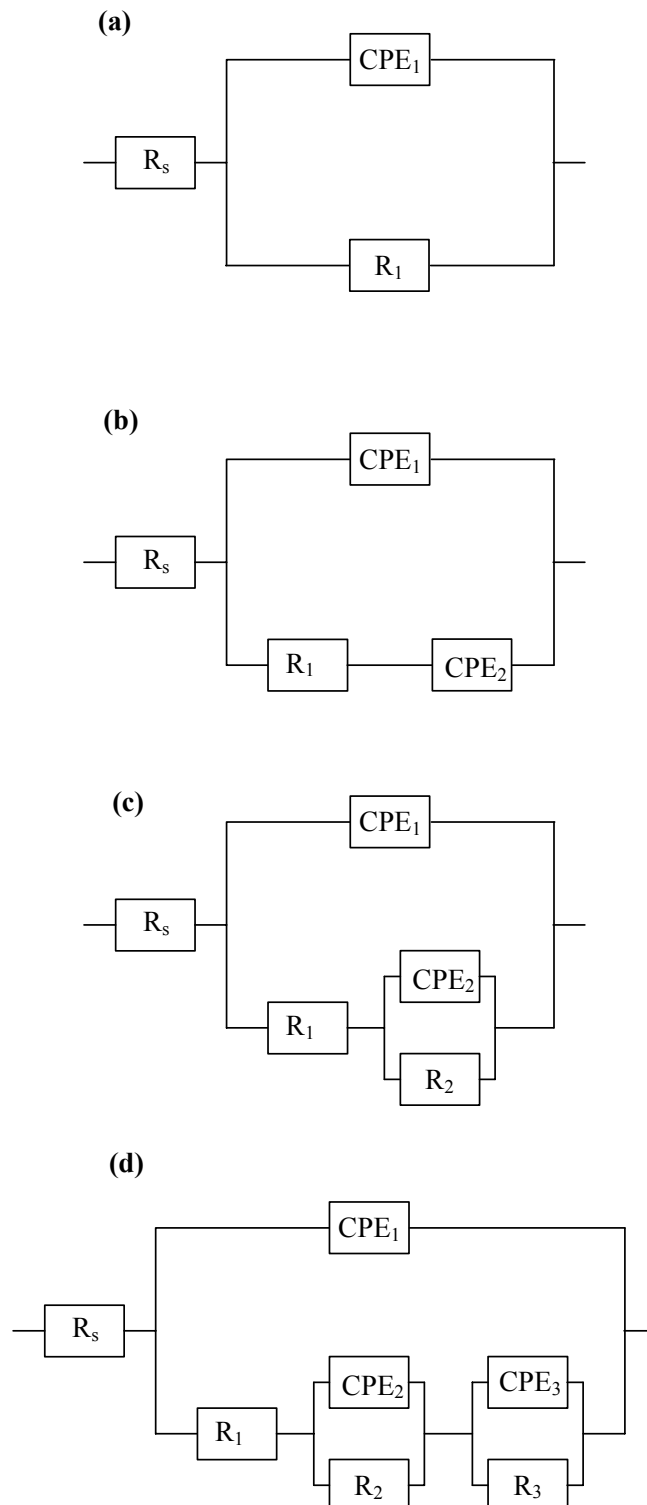


Figura 80. Circuitos eléctricos equivalentes utilizados en la simulación de los datos de impedancia.

Como se puede observar en las Figuras 5-7, hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. Los diagramas de *Nyquist* de las Figuras 5, 6a y 7a se han simulado mediante el circuito eléctrico equivalente de la Figura 80a; los diagramas de las Figuras 6b y 7b mediante el circuito de la Figura 80b; los diagramas de las Figuras 6c y 7c mediante el circuito de la Figura 80c; y finalmente, el diagrama de la Figura 6d se ha simulado con el circuito de la Figura 80d.

Tabla II. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de la hojalata sin pasivar, Figuras 5-7.

Potencial V_{ECS} y días de ensayo	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p1} $\mu\text{F cm}^{-2}$ $s^{-(1-\alpha_1)}$	α_1	R_1 $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p2} $\mu\text{F cm}^{-2}$ $s^{-(1-\alpha_2)}$	α_2	R_2 $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p3} $\mu\text{F cm}^{-2}$ $s^{-(1-\alpha_3)}$	α_3	R_3 $\Omega \text{ cm}^2$
-1,00	43	11,7	0,915	29761	—	—	—	—	—	—
-0,90	44	8,6	0,923	113990	—	—	—	—	—	—
-0,85	56	7,1	0,917	185250	—	—	—	—	—	—
-0,80	40	7,4	0,948	306390	—	—	—	—	—	—
-0,75	53	4,9	0,926	170620	—	—	—	—	—	—
-0,70	55	7,4	0,923	2346	1191,4	0,351	—	—	—	—
-0,684	65	97,6	0,664	146	-34731	0,953	37,5	—	—	—
-0,60	43	165,5	0,607	65	3403	0,696	173,2	-5079	0,781	202
1 día	50	70,3	0,931	5199	—	—	—	—	—	—
2 días	45	19,6	0,805	983	12372	0,411	—	—	—	—
3 días	52	132,5	0,894	919	-1059	0,918	-303	—	—	—

En todos los diagramas de *Nyquist* de las Figuras 5-7 se observa un comportamiento capacitivo a elevadas frecuencias, definiendo un semicírculo aplanado en el que el centro está situado debajo del eje real. Este fenómeno de aplanamiento del semicírculo se asocia con un proceso de dispersión en la frecuencia, debido a que la superficie del electrodo no es homogénea [100]. Los diagramas de *Nyquist* de la Figura 6 son algo más complicados de interpretar definiendo algunos de ellos tres constantes de tiempo. Se define un semicírculo a elevadas frecuencias y una cola de difusión a bajas frecuencias. En el potencial de corrosión, $-0,684 V_{ECS}$ (Figura 6c) y a $-0,600 V_{ECS}$ (Figura 6d) se define, adicionalmente, un proceso de adsorción a bajas frecuencias.

Como se puede observar en la Tabla II, alguno de los valores de los parámetros Y_{p2} , Y_{p3} , R_2 y R_3 son negativos. Es importante indicar que dichos parámetros no corresponden físicamente a componentes eléctricos pasivos, sino a una representación matemática equivalente de la impedancia. Por esta razón dichos parámetros pueden tener un valor negativo sin ninguna contradicción o pérdida de credibilidad [25,101-104].

Una capacidad negativa aparece cuando el grado de recubrimiento de una superficie metálica por alguna especie adsorbida o depositada decrece a medida que aumenta el potencial. Por otro lado, una resistencia negativa surge como resultado de un mecanismo competitivo entre adsorción y disolución, proporcionando una densidad de corriente que decrece a medida que aumenta el potencial [105]. Un ejemplo típico de este comportamiento es la transición del estado activo al estado pasivo que corresponde a una pendiente negativa en la curva de polarización anódica y, por tanto, proporciona una resistencia diferencial (sobre el punto de polarización) también negativa [105,106].

La Figura 80 muestra que en la presente investigación se ha utilizado un CPE (constant phase element) para la simulación de los datos de impedancia. Un CPE es un elemento eléctrico distribuido definido por la función empírica siguiente:

$$Z_{CPE} = \frac{\sigma}{(j\omega)^\alpha} \quad (12)$$

$$Z_{\text{CPE}} = \left(\frac{\sigma}{\omega^\alpha} \right) \left[\cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) - j \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) \right] \quad (13)$$

o, también, como una función empírica de admitancia: $Y_{\text{CPE}} = \frac{1}{Z_{\text{CPE}}} = Y_p (j\omega)^\alpha$ donde Y_p y σ ($\sigma = 1/Y_p$) son constantes independientes de la frecuencia; $j^2 = (-1)$; ω igual a $2\pi f$, es la frecuencia angular (rad/s); y f es la frecuencia (Hz). El exponente fraccional (adimensional) α es $-1 \leq \alpha \leq 1$ y está relacionado con la distribución del tiempo de relajación [107]. Si $\alpha = 0$, el CPE representa una resistencia ideal y su valor es $R = \sigma$. Cuando $\alpha = 1$ el CPE es un condensador ideal con una capacidad de valor $C = \sigma^{-1}$. Cuando $\alpha = -1$ el CPE es una bobina con una autoinducción de valor $L = \sigma$. Un caso especial del CPE, con un valor fraccional de $\alpha = 0,5$, es la impedancia de *Warburg* (Z_W), $Z_W = \sigma/(j\omega)^{1/2}$, asociada con una difusión lineal semi-infinita, $\sigma = \sigma_W(2)^{1/2}$, donde σ_W es el coeficiente de difusión de *Warburg* [106,108,109]. Las dimensiones de la constante Y_p son $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$ o, también, $\text{F/cm}^2 \text{ s}^{1-\alpha}$. La representación de la Ecuación (12) en el plano complejo corresponde a una línea recta que forma un ángulo ϕ igual a $-(\pi/2)\alpha$ con el eje real.

Al analizar un diagrama de impedancia surge la duda de si es correcta la interpretación mediante modelos lineales y estables tales como algunos circuitos eléctricos. La simple inspección visual de los datos de impedancia no es suficiente para determinar si son válidos o han sido distorsionados durante la adquisición experimental. Habitualmente, esta duda se resuelve utilizando las relaciones de *Kramers-Kronig* (KK). Las ecuaciones de KK son relaciones de naturaleza matemática y, por lo tanto, no reflejan ninguna propiedad física del sistema electroquímico objeto de estudio. La ventaja de las relaciones de KK es que no es necesario utilizar un circuito eléctrico equivalente para determinar la consistencia de los resultados experimentales [105,109-116].

Las Figuras A1-A6 del *Anexo A* muestran los diagramas de KK de las Figuras 5-7. Como se puede observar, los resultados de impedancia de la hojalata sin pasivar satisfacen las relaciones de KK, indicando estabilidad del sistema electroquímico hojalata sin pasivar/solución tampón cítrico-citrato.

La aplicabilidad de las transformadas de KK requiere que el sistema objeto de estudio, invariante en el tiempo, cumpla cuatro condiciones: (a) *causalidad*, la respuesta del sistema no precede a la perturbación; (b) *linealidad*, la relación entre la perturbación y la respuesta se puede describir mediante ecuaciones diferenciales lineales; (c) *estabilidad*, cuando cesa la perturbación impuesta el sistema vuelve al estado original; y (d) *valor finito*, la impedancia debe tener un valor finito en todo el intervalo de frecuencias, incluyendo $\omega \rightarrow 0$ y $\omega \rightarrow \infty$.

En los estudios de corrosión la falta de consistencia de los datos electroquímicos al aplicar las relaciones de KK es, a menudo, debida a un fallo en la condición de estabilidad [101,117].

Las integrales de las transformadas de KK se pueden expresar como [25,115]:

$$Z'(\omega) = Z'(\infty) + \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (14)$$

$$Z''(\omega) = -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (15)$$

donde $Z'(x)$ y $Z''(x)$ son funciones continuas que proporcionan las partes real e imaginaria de la impedancia, respectivamente, en función de la frecuencia angular (x) (rad/s) con $0 < x < \infty$; $Z'(\omega)$ y $Z''(\omega)$ son las partes real e imaginaria de la impedancia, respectivamente, para la frecuencia angular $x = \omega$; finalmente $Z'(\infty)$ y $Z'(0)$ son los valores de la parte real de la impedancia para $\omega \rightarrow \infty$ y para $\omega \rightarrow 0$, respectivamente [101,117].

Utilizando las Ecuaciones (14) y (15) es posible transformar la parte real de la impedancia en la parte imaginaria y viceversa. El procedimiento habitualmente utilizado para analizar las ecuaciones de KK es calcular la parte imaginaria de la impedancia a partir de los valores de la parte real medidos experimentalmente utilizando, por ejemplo, la Ecuación (15) y comparar los resultados así obtenidos con los medidos experimentalmente de la parte imaginaria. Alternativamente, es posible calcular la parte real de la impedancia

a partir de los valores de la parte imaginaria medidos experimentalmente utilizando, por ejemplo, la Ecuación (14) [116].

La Tabla II muestra que, en general, los valores de α_l y R_l aumentan a medida que la polarización aumenta hacia potenciales más anódicos, hasta $-0,70$ y $-0,684$ V_{ECS} en los que se definen dos constantes de tiempo y a $-0,60$ V_{ECS} en el que se definen tres constantes de tiempo, indicación de otros tantos procesos de relajación. Este comportamiento concuerda con los resultados de corriente continua (Figura 3).

Dado que el parámetro α refleja la rugosidad de la superficie metálica; α tiene valor unidad en electrodos en los que su superficie es idealmente plana [118]. El aumento del valor de α a medida que aumenta la polarización anódica (Tabla II) se puede interpretar como que la capa pasiva es cada vez más compacta y menos porosa.

Por otra parte, el aumento del valor de R_l a potenciales más anódicos indica que el proceso de disolución de la capa pasiva disminuye a medida que aumenta la polarización anódica. Este fenómeno se puede asociar con cambios en las propiedades de la capa pasiva relacionados con procesos de deshidratación o formación de un estado nuevo y más estable, al que se ha hecho referencia anteriormente.

Las “colas” observadas en los diagramas de *Nyquist* de las Figuras 6b y 7b indican que la oxidación del estaño a potenciales anódicos no elevados, o después de 2 días de ensayo (Figura 7b), es un proceso controlado por difusión a través de los compuestos formados sobre el electrodo. Este proceso está de acuerdo con resultados de corriente continua obtenidos a diferentes velocidades de polarización en la literatura [95,96]. Los compuestos solubles formados en la reacción del estaño con los iones citrato, pueden difundir lejos del electrodo, a través de los poros existentes en las capas pasivas formadas en las etapas iniciales del proceso de pasivación, sobre la superficie de la hojalata.

Algunos de los diagramas de *Nyquist* presentan una línea recta a frecuencias bajas, indicando un proceso de difusión de las especies en la solución electrolítica.

Como se ha indicado anteriormente, un caso especial del CPE con un valor fraccional de $\alpha=0,5$ es la impedancia de *Warburg* (Z_W), $Z_W = \frac{\sigma}{(j\omega)^{0.5}} = \frac{1}{Y_p(j\omega)^{0.5}}$, asociada con una difusión a través de una capa de espesor infinito, $\sigma_W = \frac{\sigma}{\sqrt{2}} = \frac{1}{Y_p \sqrt{2}}$, donde σ_W es el coeficiente de difusión de *Warburg*.

Sin embargo, los procesos de difusión que se definen a bajas frecuencias difieren ligeramente del comportamiento de *Warburg* ($\alpha=0,5$) y muestran una cola en la que la pendiente es distinta de la unidad.

Si se considera que $\alpha_2 \approx 0,5$, los valores del coeficiente de *Warburg* se obtienen de $\sigma_W = \frac{1}{Y_{p2} \sqrt{2}}$, siendo $100 \Omega \text{ cm}^2/\text{s}^{1/2}$ un valor medio de dichos valores.

El coeficiente de *Warburg* (σ_W) es igual a $\frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \frac{1}{C \sqrt{D}}$, y de esta expresión se puede determinar el valor de $C \sqrt{D}$, donde R es la constante de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T es la temperatura absoluta; n es el cambio del número de oxidación en el proceso redox; F es la constante de *Faraday* ($9,649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$); D es el coeficiente de difusión de la especie controlante; y C su concentración en el electrolito soporte. El valor de n se ha supuesto que es la unidad. Para la difusión en la solución: $C \sqrt{D} \approx 2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1/2}$.

Finalmente, si se supone que el coeficiente de difusión para una solución acuosa es $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y que, aproximadamente, es del mismo orden de magnitud que D en la presente investigación, se puede obtener un valor tentativo de $C \approx 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para la concentración de equilibrio de las especies disolviéndose en la solución.

Anteriormente se indicó que con el aumento de la polarización anódica las capas pasivas formadas sobre la superficie del electrodo se hacen gradualmente más compactas, apantallando al electrodo e impidiendo la difusión de especies, existentes en los productos de corrosión, de los lugares de reacción; lo que ocasiona la desaparición de las colas en los

diagramas de *Nyquist* a potenciales anódicos por encima de $-0,70 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y la aparición de procesos de adsorción (ver Figuras 6c y 6d).

Los parámetros calculados de CPE_2 (ver Tabla II) muestran un comportamiento de *Warburg* en las Figuras 6b y 7b, con un valor de α_2 próximo a 0,5. Valores de α_2 próximos a 0,5 (pero diferentes de este valor) significan difusión a través de una superficie fractal.

El exponente α_2 del CPE_2 se determina, exclusivamente, mediante la dimensión fractal (D_f) de la interfase, y está dado por la expresión siguiente [100,119]:

$$\alpha = \frac{D_f - 1}{2} \quad (16)$$

Para el potencial de $-0,70 \text{ V}_{\text{ECS}}$ (Figura 6b) y para 2 días de ensayo (Figura 7b) el valor de D_f obtenido de la hojalata sin pasivar fue 1,70 y 1,82, respectivamente.

5.1.3 MEDIDAS DE CAPACIDAD, MODELO DE MOTT-SCHOTTKY (MS)

Como se ha indicado anteriormente, las propiedades de estado sólido juegan un papel importante en el fenómeno de adherencia de un barniz al substrato metálico. Las capas pasivas son, con frecuencia, óxidos no estequiométricos de naturaleza amorfa o con estructura policristalina [120]. Los conceptos de la teoría de bandas de sólidos han sido aplicados, con éxito, a este tipo de materiales [121-123].

En la interfase metal-electrólito hay una densidad local de carga distinta a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico, que actúa como una fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfase semiconductor-solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la contribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución acuosa, como del lado del semiconductor.

La Figura 81 muestra las tres zonas que definen la interfase semiconductor-electrólito:

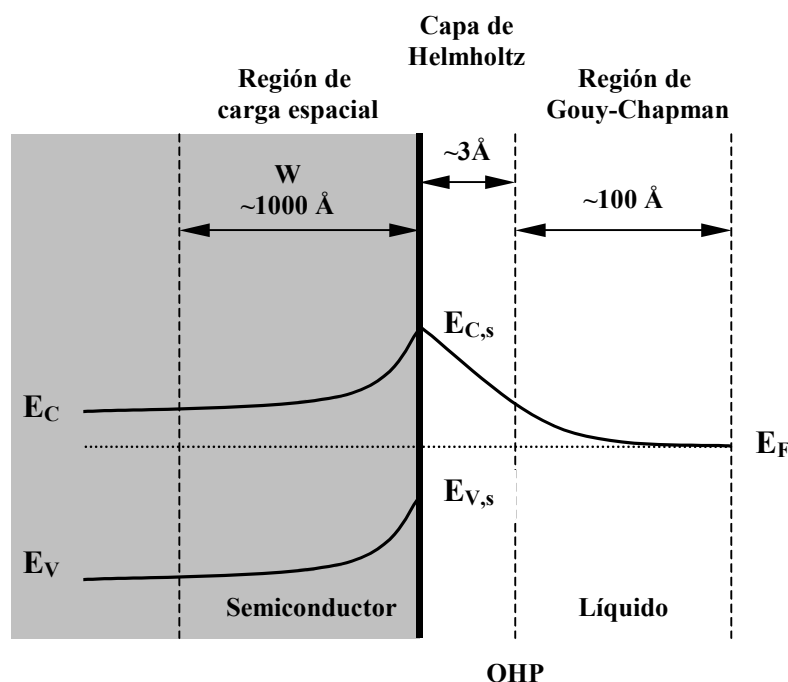


Figura 81. Interfase semiconductor-electrolito.

(1) La región de carga espacial en el semiconductor, que se extiende en el mismo y su magnitud depende tanto del par redox en solución como del grado de dopaje y de otros parámetros del material. El espesor de la región de carga espacial (W) (en Å), está dado por la expresión siguiente:

$$W = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0}{qN_d} \right)^{1/2} \left(E - E_{fb} - \frac{\kappa T}{e} \right)^{1/2} \quad (17)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor, ϵ_0 es la permitividad del vacío (F/m), q es la carga elemental (+ e para electrones y $-e$ para huecos), N_d es la concentración (o densidad, "doping densities" en lengua anglosajona) de los portadores de carga, agentes dopantes o impurezas donantes (cm^{-3}), E_{fb} es el potencial de banda plana ("flat band potential", en lengua anglosajona) (V), E es el potencial aplicado externamente (V), κ es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura del ensayo (K). Se podría indicar que el concepto de E_{fb} se utiliza como potencial característico de un

electrodo para definir sus propiedades semiconductoras; en electrodos metálicos este concepto se utiliza como potencial de cero carga (E_{pzc} , “potential of zero charge”) [124]. El potencial E_{fb} indica la posición de la banda de valencia (BV) en una escala de potencial relativa a los niveles de energía del sistema redox, y significa la condición donde la caída de potencial dentro del electrodo es nula.

(2) La región (capa) de *Helmholtz* entre el sólido y el plano externo de *Helmholtz* (OHP), también denominado plano de *Stern* (la mínima distancia de acercamiento de iones adsorbidos a la superficie), depende, principalmente, de la composición de la solución. Un valor típico del campo eléctrico en la capa de *Helmholtz* es de 3×10^9 V/m, para un recubrimiento de iones (H^+ u OH^-) entre 1% y 10%, lo que implica una diferencia de potencial entre 0,1 y 1,0 V.

(3) La región de *Gouy-Chapman* (o capa difusa) en la solución, que depende de la concentración del electrólito.

Cuando se conecta un semiconductor con un metal o se introduce en una solución, los niveles de *Fermi* (E_F , potencial químico de los portadores de carga; la densidad típica de portadores de carga (N_d) para los semiconductores varía entre 10^{15} y 10^{19} cm^{-3}) característicos de ambas fases se igualan, por transferencia de carga en la dirección adecuada. Se generan cargas netas en el semiconductor y en la solución (advértase que las cargas libres en el sólido son electrones o huecos, y en la solución son iones). Si la transferencia de carga hacia la solución produce un déficit de electrones en las cercanías de la superficie, el nivel de *Fermi* del sólido baja hasta igualarse con el de la solución. En cambio, el nivel de *Fermi* de la solución permanece prácticamente constante, porque la densidad de estados ocupados es suficientemente grande. El potencial en la superficie del sólido permanece constante, ya que depende sólo de la composición de la solución. En consecuencia, al bajar el nivel de *Fermi* del sólido, las bandas de valencia (BV, definida por E_v) y de conducción (BC, definida por E_c) se curvan. La curvatura (o doblado) es hacia arriba en caso de transferencia de los portadores mayoritarios (en este caso, electrones) hacia la solución, se genera una región de agotamiento. En el caso contrario, cuando la transferencia de carga favorece una acumulación de portadores mayoritarios, se genera una región de acumulación. Por convenio, la energía de las

cargas negativas (electrones) aumenta hacia arriba; consecuentemente, la energía de los huecos (cargas positivas) aumenta hacia abajo.

Entre la superficie y el seno del semiconductor, en la región de carga espacial, la separación entre el nivel de *Fermi* (E_F) y la banda de conducción (BC, E_C) aumenta hacia la superficie. En consecuencia, la transferencia de electrones desde el sólido a la solución deberá aumentar una barrera de potencial [$\Phi(x)$], que depende de las posiciones iniciales de E_C y $E_{F,redox}$, y es independiente de N_d [125].

La Figura 82 muestra, esquemáticamente, el doblado de bandas de la región de agotamiento para un semiconductor *tipo n*.

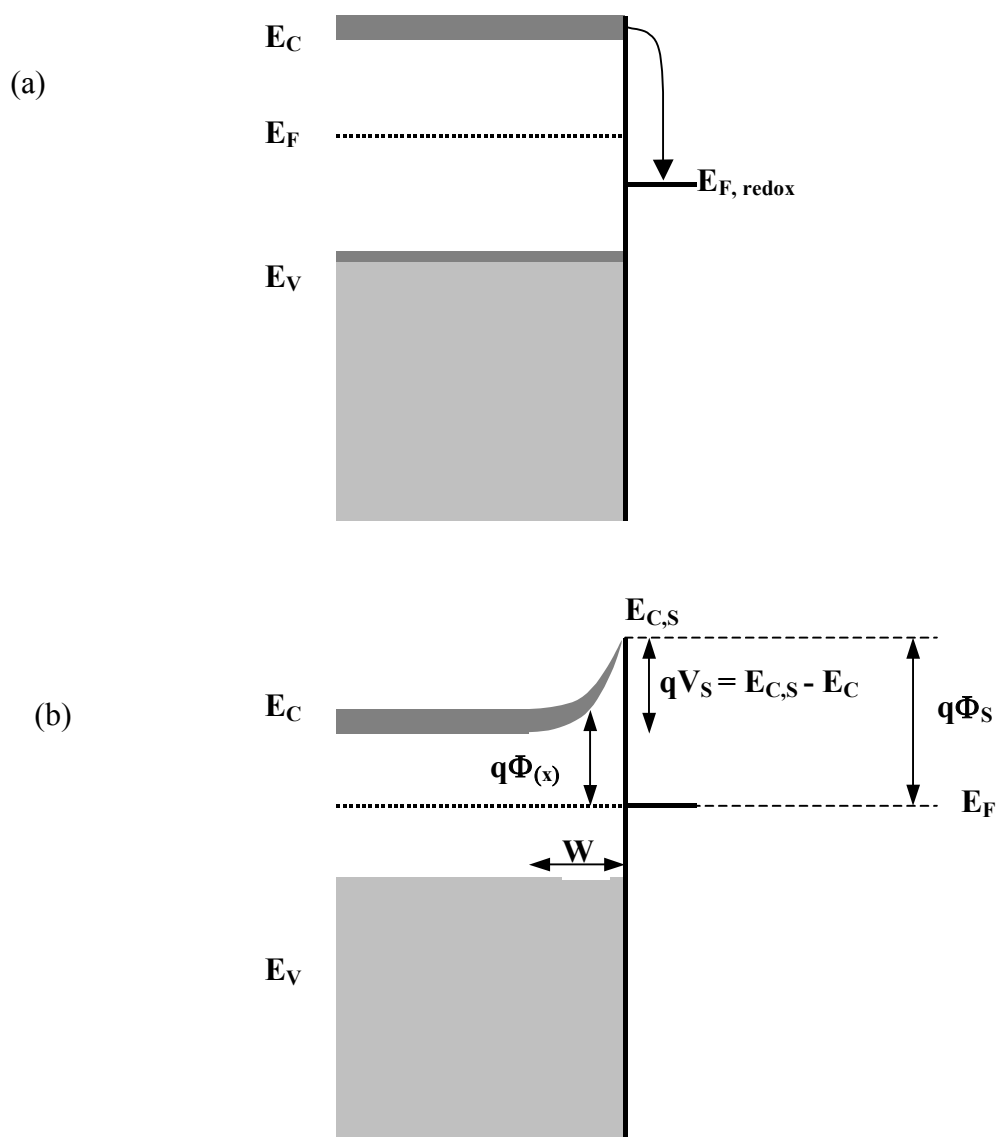


Figura 82. Diagrama de energía de un semiconductor *tipo n* en contacto con un electrólito. (a) Estado inicial y (b) en el equilibrio.

Las medidas de capacidad (C) de la interfase hojalata-electrólito y las propiedades semiconductoras de los óxidos formados sobre la hojalata sin pasivar, se han estudiado utilizando la expresión siguiente:

$$C = \frac{1}{2\pi Z'' \times 10^3} \quad (18)$$

donde Z'' es la componente imaginaria de la impedancia ($Z = Z' + jZ''$). La medida de C se ha realizado a la frecuencia de 1000 Hz.

La Figura 83 muestra la variación de C frente al potencial externo aplicado (E) de la hojalata sin pasivar, en solución desaireada tampón cítrico-citrato de concentración 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C. Se observa que el valor de C es pequeño entre $-1,0$ y $-0,6$ V_{ECS}, adquiriendo un valor mínimo a $\sim -0,750$ V_{ECS}.

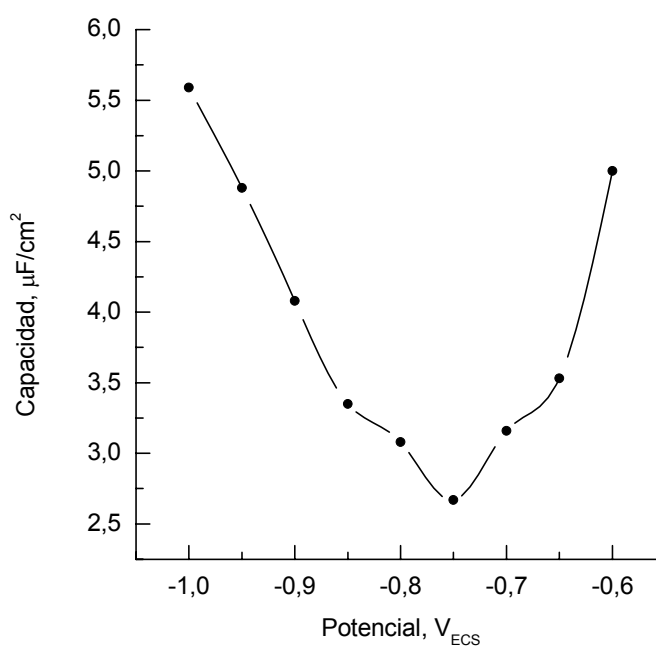


Figura 83. Variación de la capacidad frente al potencial de la hojalata sin pasivar en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura.

Considerando que C representa la capacidad diferencial de la región de carga espacial, los datos de la Figura 83 indican que se puede suponer que las contribuciones de la capacidad de la capa de *Helmholtz* y la capacidad de la región de *Gouy-Chapman* (ver Figura 81) son pequeñas y, en consecuencia, se pueden despreciar. Habitualmente, el valor de la capacidad de estos estados superficiales es del orden de $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [99,126-129].

La forma habitual de analizar la relación entre la capacidad (C) y el potencial externo aplicado (E) en un electrodo con propiedades semiconductoras es mediante el modelo de *Mott-Schottky*, definido por la expresión siguiente [124,130,131]:

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q N_d} \right) \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (19)$$

los parámetros de la Ecuación (19) tienen idéntico significado físico al indicado en la Ecuación (17).

La Ecuación (19) a 25°C (298 K) de temperatura se puede escribir como [130]:

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{1,41 \times 10^{20}}{\epsilon N_d} \right) (E - E_{fb} - 0,0257) \quad (20)$$

El valor de E_{fb} se determina mediante la extrapolación a $1/C^2 = 0$ de la porción de línea recta en un diagrama de *Mott-Schottky* y N_d se determina del valor de la pendiente [128]. De acuerdo con la mencionada Ecuación (20), las pendientes negativas o positivas de un diagrama de *Mott-Schottky* indican que la capa pasiva se comporta como un semiconductor *tipo p* (conducción por vacantes o huecos: “aceptores”) o *tipo n* (conducción por electrones: “donantes”), respectivamente [132,133].

La Figura 84 muestra un diagrama de *Mott-Schottky* de la hojalata sin pasivar en el intervalo de potencial $-1,0 \text{ V}_{\text{ECS}} < E < -0,6 \text{ V}_{\text{ECS}}$. El electrolito utilizado fue una solución desaireada tampón cítrico-citrato de concentración 0,1 M, pH 4,3 y a 25°C . Como se puede observar en dicha figura, la capa de SnO_x (SnO y/o SnO_2) formada sobre la hojalata sin pasivar presenta una primera pendiente positiva en el diagrama MS

(conducción *tipo n*) hasta $\sim -0,75$ V_{ECS}, seguida de una segunda pendiente negativa (conducción *tipo p*). Como se verá más adelante al analizar los datos de XPS, por desgracia, esta técnica no permite distinguir entre SnO y SnO₂ debido a que tienen energías de ligadura muy próximas, lo cual no facilita la interpretación de los resultados, en cuanto a la posición de los óxidos en la estructura de bandas. Así, las medidas de capacidad se pueden explicar suponiendo que la capa de óxido de estaño tiene una estructura dúplex, formada probablemente por una capa interna *tipo n* de SnO y una capa externa *tipo p* de SnO₂.

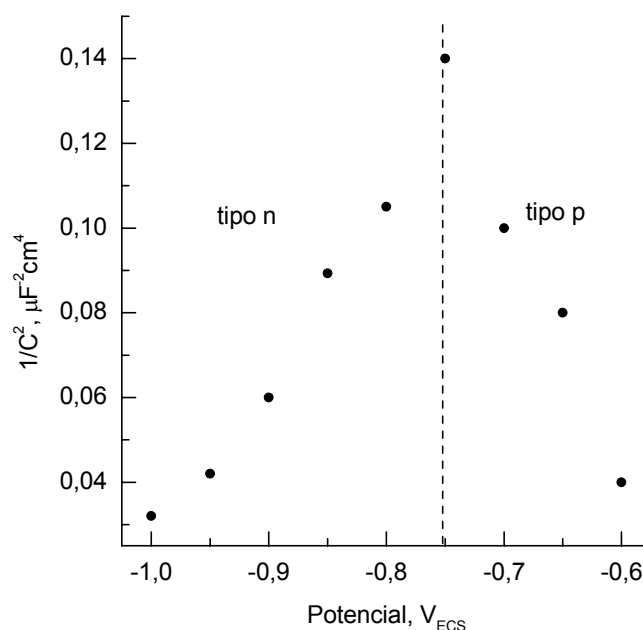


Figura 84. Diagrama de *Mott-Schottky* de la hojalata sin pasivar en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura.

A potenciales negativos (conducción *tipo n*) el crecimiento de la capa de óxidos semiconductora tiene lugar mediante la contribución de donantes. A potenciales superiores a $\sim -0,750$ V_{ECS}, el crecimiento de la capa de óxidos corresponde a las

propiedades electrónicas *tipo p*, y la contribución iónica se debe a las vacantes catiónicas (aceptores o huecos). Finalmente, la Figura 84 muestra una tercera posibilidad de crecimiento de la capa de óxidos. Esta situación corresponde al caso en el que se genera una unión heterogénea *tipo n-p* entre las dos capas anteriores.

Es conocido que la presencia de defectos (N_d) en los óxidos los convierte en semiconductores. Este fenómeno tiene lugar tanto en compuestos estequiométricos como no estequiométricos. Los óxidos de estaño son excelentes ejemplos de compuestos no estequiométricos.

Se acepta que el crecimiento de las capas de óxidos tiene lugar mediante el crecimiento de la cara más externa. Se acepta, también, que el crecimiento de capas con estructura dúplex tiene lugar en las intercaras metal-capa de óxido y capa de óxido-electrólito. Esta sucinta descripción del mecanismo de crecimiento considera, principalmente, el transporte de cargas iónicas en presencia de un campo eléctrico.

Para interpretar las propiedades electrónicas de las capas de óxidos, es necesario conocer la naturaleza de las imperfecciones químicas formadas durante el crecimiento de las capas. Si se acepta que el SnO_2 se comporta como un semiconductor *tipo p*, entonces el transporte de cargas tiene lugar mediante las vacantes catiónicas (V_M) y la corriente electrónica está asegurada por los huecos en la banda de valencia (BV). El óxido SnO_2 también puede presentar semiconducción *tipo n* con los cationes Sn^{4+} intersticiales y electrones en la banda de conducción (BC). En el caso del óxido SnO , que es un semiconductor *tipo n* [124], los defectos puntuales pueden ser iones Sn^{2+} intersticiales y vacantes de oxígeno (V_O). La corriente, en este caso, está asegurada por los electrones en la banda de conducción (BC).

En el modelo de estructura de bandas, las medidas de capacidad (C) reflejan la influencia del potencial externo aplicado (E) en la región de carga espacial. Así, se puede suponer que el campo eléctrico (U) en la interfase capa de óxido-electrólito está relacionado con el potencial de banda plana (E_{fb}) y el potencial aplicado externamente (E) mediante la relación siguiente:

$$U = \left(\frac{2qN_d}{\epsilon\epsilon_0} \right)^{1/2} \left(E - E_{fb} - \frac{\kappa T}{e} \right)^{1/2} \quad (21)$$

y el espesor de la región de carga espacial (W) está dada por la Ecuación (17).

La Figura 85a pretende esquematizar el modelo de estructura de bandas propuesto para los óxidos formados SnO y SnO₂. La película consiste en dos capas de óxidos de distinta conductividad (*tipo n* y *tipo p*). El parámetro más importante, desde el punto de vista electrónico, es la unión heterogénea desarrollada en la región de transición de la película situada entre las capas de óxidos *tipo n* y *tipo p* ($\sim -0,75$ V_{ECS}). Para describir la banda de enlace, es necesario considerar que el E_{fb} del óxido de estaño (II) (SnO) está situado a $\sim -0,534$ V_{ECS}. Por otra parte, el E_{fb} del SnO₂ está situado a $-0,950$ V_{ECS}. De acuerdo con la literatura, la capa más externa de óxido de estaño(IV) (SnO₂), *tipo p*, está en condiciones de acumulación en la interfase capa de óxido-electrólito bajo un potencial aplicado $> -0,534$ V_{ECS}. La situación exacta desde el punto de vista de la energía de la banda en la interfase metal-capa de óxido no es fácil de establecer. De hecho, la determinación del tipo de contacto (óhmico o barrera) en esta interfase necesita información sobre el proceso iónico desarrollado no sólo en las interfases metal-capa de óxido y capa de óxido-electrólito sino también en la unión heterogénea.

Suponiendo un valor promedio para la constante dieléctrica de los óxidos de estaño (ϵ) igual a 10 [99,103], la densidad de agentes dopantes (N_d) se determina mediante la pendiente de la Figura 84. La Tabla III muestra los resultados obtenidos, utilizando la Ecuación (20). Estos resultados son similares a los valores obtenidos de capas pasivas desarrolladas sobre estaño en soluciones débilmente alcalinas [99], y sobre diferentes aceros inoxidables [126,132,134]. El potencial E_{fb} se calcula, como se ha indicado anteriormente, extrapolando para $1/C^2 = 0$ en la Figura 84.

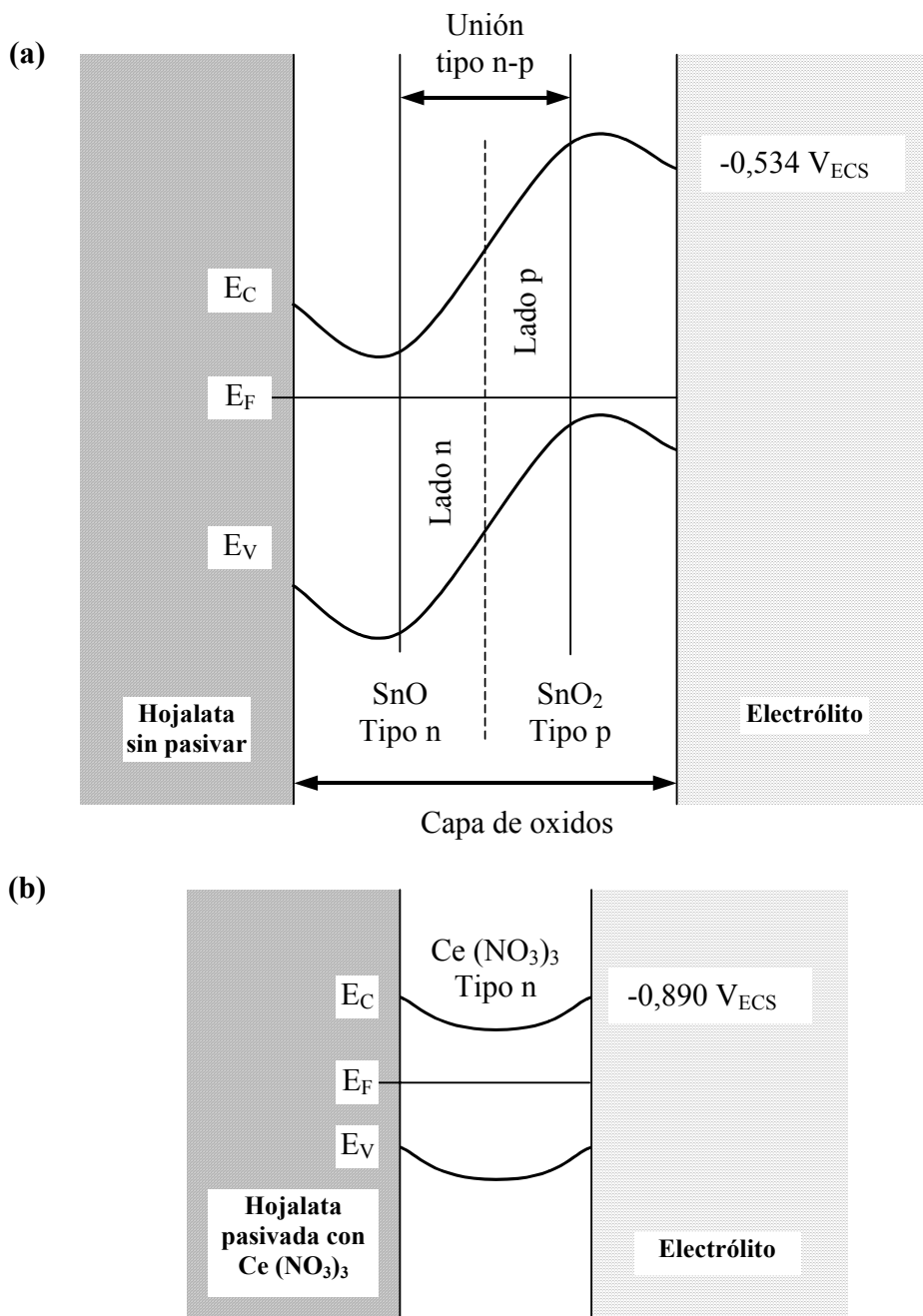


Figura 85. Modelo simplificado de estructura de bandas. (a) Hojalata sin pasivar; (b) hojalata pasivada con nitrato de cerio utilizando agua destilada como disolvente.

Tabla III. Parámetros de las propiedades semiconductoras obtenidos de la Figura 84.

Conducción	pH	E_{fb} , V_{ECS}	Pendiente	N_d , cm^{-3}
Tipo n	4,3	-0,950	0,460	$5,7 \times 10^{18}$
Tipo p	4,3	-0,534	-0,640	$2,7 \times 10^{19}$

5.1.4 MEDIDAS DE XPS

Se hicieron medidas de XPS de la hojalata sin pasivar para caracterizar la superficie metálica. El estudio consistió en determinar los estados de oxidación de los elementos y realizar un análisis a distintas profundidades mediante el decapado con iones argón.

La Figura 8 muestra un espectro XPS general de la hojalata sin pasivar en estado de recepción. Se observa la presencia de los picos correspondientes al carbono, oxígeno y estaño.

Se debería hacer notar que obviamente el pico correspondiente al cromo no se observa en el espectro XPS general de la Figura 8. Este resultado se asocia a que la hojalata estudiada (sin pasivar) está exenta de cromo. Este resultado es una evidencia experimental de gran importancia práctica, debido a que en el proceso de fabricación de la hojalata (realizado en la presente investigación por la *Empresa Aceralia, SA*) pueden quedar restos de sales de cromo remanentes del proceso habitual de obtención de hojalata, consistente en la electrodeposición de sales de cromo.

Para llevar a cabo un estudio más detallado de la evolución de los diferentes elementos y su estado de oxidación, se obtuvieron los espectros de alta resolución del C 1s, O 1s y Sn 3d_{5/2} que se muestran a continuación.

La Figura 9 muestra los espectros XPS de alta resolución del C 1s de una muestra original y después de 30 y 60 segundos de decapado (“sputtering”, en lengua

anglosajona) con iones argón de la hojalata sin pasivar. Se observa que la contribución de los grupos C–O y –C=O disminuye a medida que aumenta el tiempo de decapado.

La Figura 10 presenta los espectros XPS de alta resolución del O 1s de una muestra original de hojalata sin pasivar y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón. En la deconvolución de los espectros se observan tres componentes a 529,6 eV óxidos (O^{2-}) indicados por O–M, a 531,4 eV hidróxidos (OH^-) indicados por OH–M y a 532,81 eV agua, indicada por H_2O . Después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón la contribución del agua y de los hidróxidos disminuye y la línea de los óxidos aumenta. Este comportamiento se puede interpretar como que la superficie de la hojalata sin pasivar contiene una capa de óxidos en forma anhidra e hidratada (SnO y SnO_2) que con el decapado con iones argón disminuyen.

La Figura 11 muestra los espectros de XPS de alta resolución del Sn 3d_{5/2} de una muestra original y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón de la hojalata sin pasivar. Se observa un pico definido a 485,8 eV (SnO_x) y un hombro localizado a 484,5 eV (Sn^0). El estaño posee una diferencia de energía de ligadura (BE, “binding energy”, en la literatura anglosajona) elevada entre el metal y los óxidos, pero una diferencia muy pequeña entre los óxidos SnO (486,9 eV) y SnO_2 (486,6 eV). Ello hace que el espectro XPS de alta resolución del Sn 3d no permita distinguir entre SnO y SnO_2 . En la Figura 11 se observa que después del decapado con iones argón la contribución del estaño en forma de óxido (indicado por SnO_x , 485,8 eV) decrece y aumenta el estaño metálico (indicado por Sn^0 , 484,5 eV).

La Figura 86 muestra la concentración atómica (%) del oxígeno y estaño frente al tiempo de decapado (depth profiles) con iones argón de la hojalata sin pasivar. Se observa que a medida que aumenta el tiempo de decapado la contribución de los óxidos (O–M) y del estaño metálico (Sn^0) aumenta.

La concentración de cada elemento (c_i) (en porcentaje), se determinó utilizando la expresión siguiente:

$$c_i = \frac{S_i / F_i}{\sum (S_i / F_i)} \times 100 \quad (22)$$

donde S_i es la superficie del pico y F_i es el factor de sensibilidad obtenido de la literatura [135], e indicados en la Tabla IV.

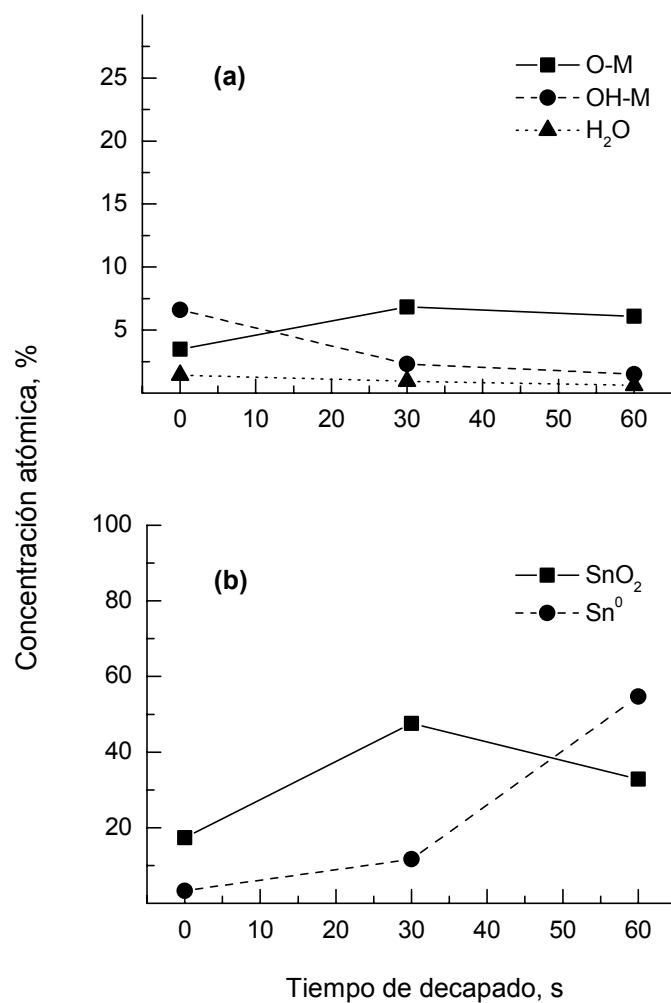


Figura 86. Perfil de profundidad de los elementos (a) oxígeno y (b) estaño de la hojalata sin pasivar.

Tabla IV. Factor de sensibilidad.

Elemento	C 1s	O 1s	Sn 3d	Cr 2p	Ce 3d
Sensitividad	0,25	0,66	4,3	1,5	10

5.1.5 MEDIDAS DE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA

En la Figura 12 se muestra una micrografía SEM de la hojalata sin pasivar y el espectro EDX de la zona de color blanco de la imagen SEM. La superficie presenta una morfología estriada. Como era de esperar, se observa la presencia de estaño y hierro como elementos mayoritarios. Se podría indicar que, al igual que se hizo notar anteriormente con la técnica XPS, aquí con la técnica EDX tampoco se observa la presencia de cromo. La Figura 12c presenta un espectro EDX de la zona de color negro de la imagen SEM (Figura 12a). Los elementos mayoritarios son hierro y estaño.

5.2 HOJALATA SIN PASIVAR Y BARNIZADA

5.2.1 MEDIDAS DE XPS

Se realizaron medidas de XPS de probetas de hojalata sin pasivar que habían sido barnizadas por la *Empresa Crown Cork España, SA*, utilizando una resina epoxifenólica convencional y, posteriormente, sometidas al ensayo de adherencia (T-peel test), Figura 13 [89,90].

La Figura 14 muestra un espectro XPS general y los espectros XPS de alta resolución del C 1s, O 1s y Sn 3d de la cara A de la hojalata sin pasivar barnizada y sometida al ensayo de adherencia. Se observa que el carbono está en forma de C=O y el oxígeno en forma de hidróxidos (OH-M), principalmente.

La Figura 15 muestra un espectro XPS general y los espectros XPS de alta resolución del C 1s, O 1s y Sn 3d de la cara B de la hojalata sin pasivar barnizada y sometida al ensayo de adherencia, T-peel. Se observa que el carbono en la cara B está en forma de C-C y el oxígeno en forma de óxidos (O-M).

En los espectros XPS de alta resolución del Sn 3d_{5/2}, Figuras 14d y 15d, se observa un desdoblamiento de los picos debido a un fenómeno de carga diferencial. Se debe indicar que el ajuste de estos picos, por desgracia, es sólo aproximado.

En general, el origen de los desplazamientos por carga diferencial se debe a que en un material no conductor no existen suficientes electrones en la banda de conducción (BC) para compensar los huecos dejados por los electrones extraídos por los rayos X. Este fenómeno provoca una carga diferencial positiva del material. Esta carga ocasiona un retraso en la salida de electrones, y que en el espectro queda reflejado en forma de un desplazamiento hacia energías de ligadura más altas que las que corresponderían en ausencia de carga [88,136-138].

Cuando la carga de los compuestos no conductores no es muy grande se produce un solapamiento entre los picos, resultando un espectro con picos anchos y mal definidos [88]. Cuando la carga es mayor, también lo es la separación de los picos, con lo que en el espectro aparecen picos desdoblados (espectros Figuras 14d y 15d). Cada uno de estos “subespectros” está formado por varias componentes correspondientes a las distintas especies químicas presentes en la muestra.

Dada la gran cantidad de componentes solapadas que aparecían, no se ha podido realizar el ajuste de los espectros experimentales en los casos en que han aparecido fenómenos de carga diferencial. Sin embargo, analizando las posiciones de los picos mejor definidos es posible obtener algunas conclusiones cualitativas.

5.3 HOJALATA UTILIZADA EN LA FABRICACIÓN DE ENVASES DE DOS PIEZAS (HOJALATA A) PASIVADA CON SALES DE CROMO

La ficha técnica del proceso industrial de obtención de la hojalata indica que, hojalata (E 2,8/2,8) con una capa de estaño en ambas caras de $2,8 \text{ mg/m}^2$, se pasivó en una línea de producción industrial de la *Empresa Aceralia, SA*, utilizando un tratamiento de pasivación, Código 311 (CDC). A la hojalata utilizada en la fabricación de envases de dos piezas se le designó, como ya se ha indicado, hojalata A.

5.3.1 CONTENIDO DE CROMO

El contenido de cromo total (CrT) en la capa pasiva de la hojalata A se determinó mediante el método coulombimétrico propuesto por *Britton* [78,80]. Se aplicó una densidad de corriente anódica de $50 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$, durante un tiempo de 300 segundos, en una solución tampón de fosfato, $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$, a pH 7,4. Se utilizaron 200 mL de fosfato de sodio dihidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de concentración 8 g/L y 800 mL de fosfato de sodio anhidro (Na_2HPO_4) de concentración 9,5 g/L. A partir de la Ecuación (6) se determinó la cantidad de cromo total (CrT).

La cantidad de CrT en la hojalata A resultó ser de $5,50 \text{ mg/m}^2$.

El contenido de cromo metálico (CrM) en la hojalata A se determinó después de lavar las muestras durante un minuto en una solución de NaOH de concentración 1,0 M hirviendo. El análisis se llevó a cabo utilizando el método coulombimétrico, con una densidad de corriente de $50 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$, durante 300 segundos, en una solución de 50 g/L de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que se ajustó a pH 5,0 mediante la adición de NaOH [81]. El CrM se determinó utilizando la Ecuación (6) y, como en el caso de la determinación del CrT, t es la diferencia entre t_f y t_0 , ver Figura 1a.

El contenido de cromo metálico (CrM) de la hojalata A resultó ser de 1,27 mg/m².

La cantidad de óxido de cromo (en forma de Cr₂O₃), en general, se expresa por CrO_x y corresponde a la diferencia entre CrT y CrM dado por la Ecuación (7).

El contenido de CrO_x en la hojalata A resultó ser de 4,23 mg/m².

5.3.2 MEDIDAS DE CORRIENTE CONTINUA Y PÉRDIDA DE PESO

La Figura 16 muestra una curva de polarización de la hojalata A. La curva se obtuvo en un intervalo de potencial entre -1,0 V_{ECS} y 1,0 V_{ECS}, utilizando una solución desaireada tampón cítrico-citrato, pH 4,3. El potencial de corrosión se define a -0,682 V_{ECS}. Se observa un pico a -0,460 V_{ECS} que, al igual que en la hojalata sin pasivar (Figura 3), se puede atribuir a la formación del hidróxido de estaño(IV) [Sn(OH)₄] o del óxido de estaño(IV) hidratado (SnO₂·H₂O).

La Figura 17 muestra la variación de la velocidad de corrosión de la hojalata A determinada gravimétricamente frente al tiempo en solución desaireada tampón cítrico-citrato pH 4,3. Se observa que, al igual que ocurría con la hojalata sin pasivar (Figura 4), la velocidad de corrosión aumenta con el tiempo de ensayo, alcanzando un valor máximo de 32 mdd, menor que en la hojalata sin pasivar (~35 mdd, Figura 4).

5.3.3 MEDIDAS DE IMPEDANCIA

Las Figuras 18-21 muestran 14 diagramas de *Nyquist* de la hojalata A en una solución desaireada tampón cítrico-citrato, pH 4,3 y a distintos potenciales. Las figuras contienen, también, los datos simulados. La simulación se llevó a cabo utilizando los circuitos eléctricos de la Figura 80. Las Figuras 18, 19, 20c y 21a se han simulado con el circuito eléctrico equivalente de la Figura 80a; las Figuras 20a, 20b y 20d se han simulado con el circuito de la Figura 80b; y la Figura 21b se ha simulado con el circuito de la Figura 80c. Se observa una excelente concordancia entre los resultados experimentales y los calculados. La Tabla V contiene los parámetros utilizados en la

simulación. A elevadas frecuencias se observa un semicírculo capacitivo aplanado; en las Figuras 20a, 20b y 20d se define un proceso de difusión a bajas frecuencias; y en la Figura 21b se observa tendencia a definir un segundo semicírculo a bajas frecuencias.

Tabla V. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de la hojalata A, Figuras 18-21.

Potencial V_{ECS}	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p1} $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_1)}$	α_1	R_1 $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p2} $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_2)}$	α_2	R_2 $\Omega \text{ cm}^2$
-1,20	53	12,9	0,925	371	—	—	—
-1,10	58	11,0	0,932	1656	—	—	—
-1,05	53	18,5	0,863	1285	—	—	—
-1,00	60	16,1	0,856	8760	—	—	—
-0,95	49	27,1	0,790	16838	—	—	—
-0,90	64	21,3	0,794	37535	—	—	—
-0,85	47	24,0	0,806	154020	—	—	—
-0,80	45	22,5	0,812	408760	—	—	—
-0,734	61	44,6	0,761	22606	1458,7	0,663	—
-0,70	49	19,4	0,795	8571	664,2	0,357	—
-0,65	29	65,5	0,702	210,8	—	—	—
-0,60	39	3069,5	0,410	27,8	0,365	0,738	—
-0,50	51	209	0,777	408	—	—	—
-0,40	30	511	0,860	18,8	0,027	0,601	167,8

Las Figuras 22 y 23 muestran seis diagramas de *Nyquist* de la hojalata A en una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 6,5, 25 °C de temperatura y a distintos potenciales. Las figuras contienen los datos simulados. La simulación se realizó utilizando los circuitos eléctricos equivalentes de la Figura 80. La Tabla VI contiene los

parámetros utilizados en la simulación. En general, la información suministrada por estas figuras es similar a la de las Figuras 18-21. El parámetro resistencia de transferencia de carga (R_1) aumenta hasta $-0,8 V_{ECS}$ y después disminuye por la aparición de dos procesos de relajación.

Las Figuras 22a y 23a se han simulado utilizando el circuito eléctrico de la Figura 80c; las Figuras 22b, 22c y 22d se han simulado utilizando el circuito de la Figura 80a; y la Figura 23b se ha simulado utilizando el circuito de la Figura 80d.

Tabla VI. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de la hojalata A, Figuras 22 y 23.

Potencial V_{ECS}	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p1} μFcm^{-2} $s^{-(1-\alpha_1)}$	α_1	R_1 $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p2} μFcm^{-2} $s^{-(1-\alpha_2)}$	α_2	R_2 $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p3} μFcm^{-2} $s^{-(1-\alpha_3)}$	α_3	R_3 $\Omega \text{ cm}^2$
-1,10	11	107,6	0,881	1572	20,4	0,907	2217	—	—	—
-1,00	35	22,7	0,850	3140	—	—	—	—	—	—
-0,90	8	17,2	0,857	162090	—	—	—	—	—	—
-0,80	32	29,3	0,743	146060	—	—	—	—	—	—
-0,75	27	155,5	0,691	2603	53,5	0,784	534,7	—	—	—
-0,70	38	149,8	0,632	82,0	723,2	0,649	111,1	-0,02	0,833	-76,3

Las Figuras 24 y 25 muestran cinco diagramas de *Nyquist* de la hojalata A en una solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 8,1, a 25 °C y a distintos potenciales. Las figuras contienen, también, los datos simulados. La simulación se realizó utilizando los circuitos equivalentes de la Figura 80. Las Figuras 24a, 24b y 25b se han simulado utilizando el circuito eléctrico equivalente de la Figura 80a; y las Figuras 24c y 25a se han simulado utilizando el circuito de la Figura 80b. La Tabla VII

contiene los parámetros utilizados en la simulación. Se puede observar que la resistencia de transferencia de carga (R_1), aumenta hasta $-1,0 V_{ECS}$ y después disminuye.

Tabla VII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de la hojalata A, Figuras 24 y 25.

Potencial V_{ECS}	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p1} $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_1)}$	α_1	R_1 $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p2} $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_2)}$	α_2
-1,1	39	20,8	0,855	37392	—	—
-1,0	31	27,8	0,834	923160	—	—
-0,9	23	25,5	0,812	10326	5,8	0,940
-0,8	19	269	0,514	20477	—	—
-0,7	29	74,9	0,762	609	—	—

La Figura 26 muestra tres diagramas de *Nyquist* de la hojalata A en una solución desaireada tampón de cítrico-citrato, pH 4,3 y a 1, 2 y 3 días de ensayo. Las figuras contienen, también, los datos simulados llevados a cabo utilizando el circuito eléctrico de la Figura 80a. La Tabla VIII contiene los parámetros utilizados en la simulación. Se observa un comportamiento capacitivo. La hojalata A presenta un buen comportamiento frente a la corrosión a distintos tiempos de ensayo, con valores de la resistencia de transferencia de carga (R_1) entre $\sim 0,1$ - $1,6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$.

Tabla VIII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de la hojalata A, Figura 26.

Tiempo, días	$R_s, \Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1}, \mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_1)}$	α_1	$R_l, \Omega \text{ cm}^2$
1	45	96,2	0,836	1586
2	40	132,0	0,887	987
3	58	974,8	0,777	131

Al igual que con la hojalata sin pasivar, se aplicaron las relaciones de KK a la hojalata A. Las Figuras B1-B15 del *Anexo B* muestran los diagramas de KK de las Figuras 18-26. Se observa que los resultados de impedancia de la hojalata A satisfacen las relaciones de KK.

Siguiendo el procedimiento propuesto con la hojalata sin pasivar, se hizo el estudio de la semiconductividad de los óxidos formados sobre la hojalata A en solución desaireada tampón cítrico-citrato a pH 4,3.

La Figura 87 muestra los diagramas de *Mott-Schottky* de la hojalata A. Se puede observar una doble conducción para todos los pH ensayados. A potenciales más nobles la conducción es por vacantes (*tipo p*), mientras que a potenciales más activos la conducción es por electrones (*tipo n*). Es conocido que una fuerte semiconductividad por vacantes (*tipo p*), como la mostrada por el semiconductor CrO_x , favorece la adherencia del barniz [79,123]. A los valores de pH 4,3 y 8,1 (Figura 87) la transición entre la conducción de *tipo n* a *tipo p* es a $-0,9 \text{ V}_{\text{ECS}}$, mientras que a pH 6,5 la transición es a $-0,8 \text{ V}_{\text{ECS}}$. Suponiendo que el valor de ϵ_r en el Cr_2O_3 es igual a 12 [139], se ha calculado el valor de N_d , ver Tabla IX. El modelo propuesto en la Figura 85a podría explicar la estructura de bandas de la hojalata A; ahora la capa interna estaría formada por óxidos de estaño (SnO_x) *tipo n*, y la capa externa sería de Cr_2O_3 , *tipo p*.

Tabla IX. Parámetros de las propiedades semiconductoras obtenidos de la Figura 87.

Conducción	pH	E_{fb} , V_{ECS}	Pendiente	N_d , cm^{-3}
Tipo n	4,3	-1,258	0,182	$4,19 \times 10^{19}$
Tipo p	4,3	-0,582	-0,273	$6,65 \times 10^{19}$
Tipo n	6,5	-1,180	0,160	$8,43 \times 10^{19}$
Tipo p	6,5	-0,670	-0,595	$5,95 \times 10^{19}$
Tipo n	8,1	-1,440	0,062	$1,68 \times 10^{19}$
Tipo p	8,1	-0,630	-0,135	$1,21 \times 10^{20}$

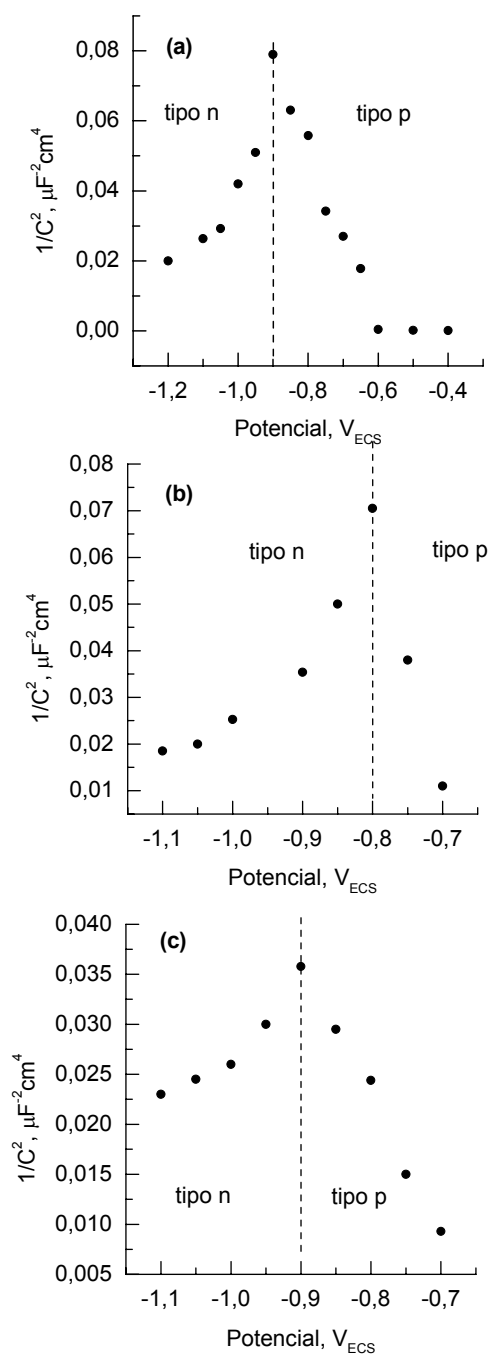


Figura 87. Diagramas de *Mott-Schottky* de la hojalata A en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M y a 25 °C, (a) pH 4,3, (b) pH 6,5 y (c) pH 8,1.

5.3.4 MEDIDAS DE XPS

La Figura 28 muestra los espectros XPS de alta resolución del C 1s de una muestra original y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón de la hojalata A. Se observa que el carbono se encuentra, principalmente, como C–C proveniente de la contaminación, el cual disminuye a medida que se realiza el decapado de la superficie.

La Figura 29 muestra los espectros XPS de alta resolución del O 1s de una muestra original y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón de la hojalata A. En general, en los tres espectros se observa una información similar, la deconvolución del espectro de la Figura 29a muestra tres componentes: a una energía de ligadura de ~530 eV, correspondiendo al oxígeno presente en forma de óxidos metálicos (O–M); a 531,5 eV correspondiendo a la forma de hidróxidos metálicos (OH–M) y a la forma de C=O que proviene de la contaminación de la superficie; y, finalmente, a 533,0 eV que corresponde al agua (H₂O). A medida que aumenta el tiempo de decapado con iones argón, se observa que aumenta la contribución de los óxidos, los hidróxidos van disminuyendo y desaparece el agua.

La Figura 30 muestra los espectros XPS de alta resolución del Sn 3d_{5/2} de la hojalata A sin y con decapado con iones argón durante 30 y 60 segundos. Es posible distinguir un pico localizado a 485,8 eV, correspondiente a los óxidos de estaño (SnO_x), y un pequeño hombro a 484,5 eV debido al estaño metálico (Sn⁰). Como se indicó con la hojalata sin pasivar (Figura 11) la poca diferencia entre las energías de ligadura de los óxidos SnO₂ (486,6 eV) y SnO (486,9 eV) no permite distinguirlos.

La Figura 31 muestra los espectros XPS de alta resolución del Cr 2p de la hojalata A sin y con decapado con iones argón durante 30 y 60 segundos. Se observan dos componentes a 576,5 eV correspondiendo a óxidos de cromo(III), en forma de Cr₂O₃; y a 577,3 eV correspondiendo a hidróxido de cromo(III), en forma de Cr(OH)₃. No se observa la presencia del pico del óxido de cromo(VI), CrO₃, localizado a 580,1 eV. Tampoco se observa la presencia de cromo metálico (Cr⁰) (indicado anteriormente por CrM) en el que el pico está situado a 574,3 eV, y encontrado previamente utilizando el

método coulombimétrico. Esta diferencia observada entre la técnica de análisis de superficie (XPS) y el método coulombimétrico se puede atribuir a que el Cr^0 se encuentra a mayor profundidad que el espesor de la capa pasiva analizada por la técnica de XPS (2-3 nm).

La Figura 88 muestra la concentración atómica del oxígeno, estaño y cromo frente al tiempo de decapado con iones argón. La concentración de cada elemento se determinó mediante la Ecuación (22) [135]. Las concentraciones de carbono (en forma de C=O) y oxígeno disminuyen con los sucesivos decapados con iones argón, mientras que las concentraciones de estaño metálico (Sn^0) y cromo aumentan con el tiempo de decapado. Se puede observar que los óxidos de estaño (SnO_x) y de cromo (Cr_2O_3) aumentan su presencia con el tiempo de decapado. Por el contrario, los hidróxidos disminuyen.

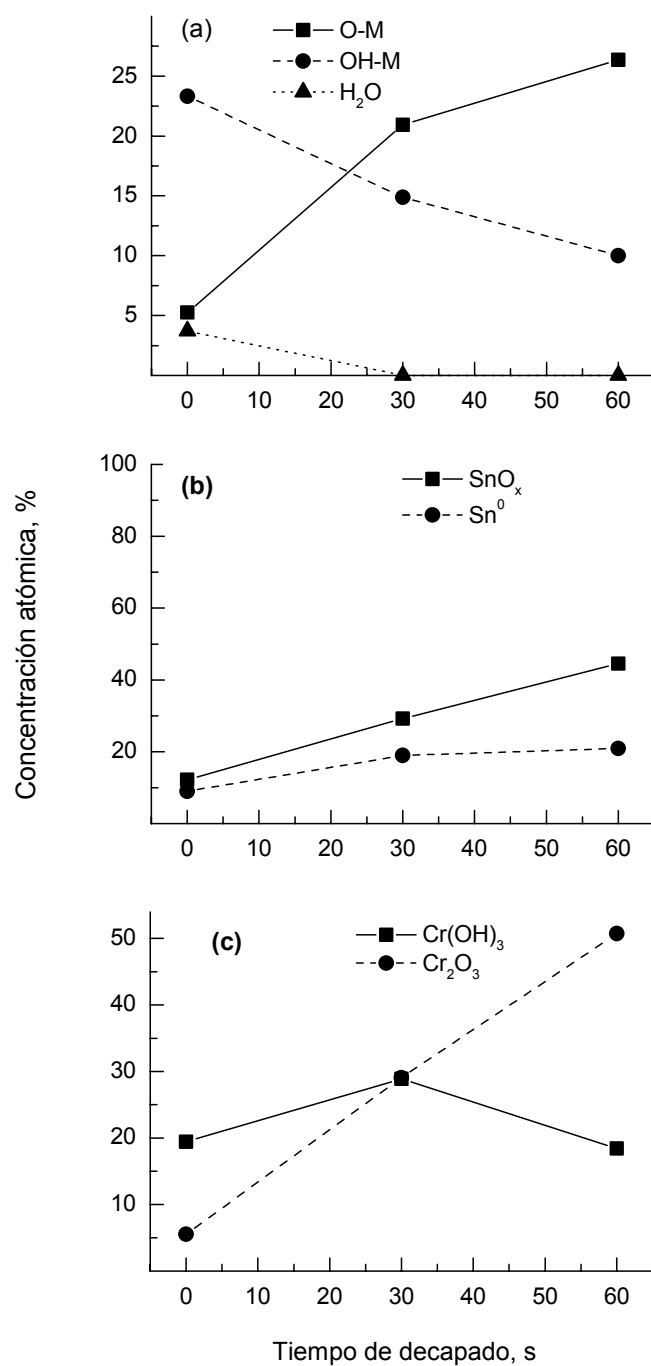


Figura 88. Perfil de profundidad de los elementos (a) oxígeno, (b) estaño y (c) cromo de la hojalata A.

5.3.5 MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

En la Figura 32 se muestran cuatro micrografías SEM de la hojalata A, los electrones secundarios, los electrones retrodispersados, la distribución elemental del hierro (“mapping”) y una sección transversal. Al igual que ocurría con la hojalata sin pasivar (Figura 12a), la superficie presenta una morfología estriada. En general, los resultados obtenidos con la técnica de SEM presentan una capa pasiva compacta. Sin embargo, una observación detallada indica que la superficie presenta una estructura estriada, la cual es más evidente cuando se observa en las micrografías de los electrones retrodispersados y en la distribución elemental del hierro. La micrografía de la sección transversal presenta una capa pasiva uniforme.

La Figura 33 muestra una micrografía SEM y un espectro EDX de la hojalata A. Se observan el estaño y el hierro como elementos mayoritarios.

5.4 HOJALATA UTILIZADA EN LA FABRICACIÓN DE ENVASES DE DOS PIEZAS (HOJALATA A) PASIVADA CON SALES DE CROMO Y BARNIZADA

5.4.1 MEDIDAS DE XPS

Se realizaron medidas de XPS de probetas de la hojalata A barnizada (el barniz utilizado fue el mismo que el utilizado con la hojalata sin pasivar, epoxifenólico) y sometidas al ensayo de adherencia, T-peel (Figura 13) [89,90].

La Figura 34 muestra un espectro XPS general y los espectros XPS de alta resolución del C 1s, O 1s, Sn 3d_{5/2} y Cr 2p de la cara A de la hojalata A barnizada y sometida al ensayo de adherencia. Los elementos principales son el carbono, oxígeno y estaño. El carbono está en la forma de C–C, el oxígeno como óxidos, principalmente, y el estaño en forma de óxidos, SnO_x. En la cara A no se observa la presencia de cromo (ver Figura 34e).

La Figura 35 muestra un espectro XPS general y los espectros XPS de alta resolución del C 1s, O 1s, Sn 3d_{5/2} y Cr 2p de la cara B de la hojalata A barnizada y sometida al ensayo de adherencia. Al igual que en la cara A (Figura 34), los elementos principales son carbono, oxígeno y estaño. El carbono está en la forma de C–O y el oxígeno en forma de óxidos e hidróxidos. El estaño está presente como estaño metálico (Sn⁰) y/o óxidos de estaño (SnO_x), estos últimos en pequeña cantidad. En la cara B se observan restos de cromo al despegar el barniz después del ensayo de adherencia, T-peel test; el cromo está en forma de óxido de cromo (Cr₂O₃) e hidróxido [Cr(OH)₃] (ver Figura 35e). Estos resultados (Figuras 34 y 35) concuerdan con las medidas de SEM.

Las propiedades de adherencia de los barnices basados en resinas epoxifenólicas aplicados sobre hojalata, mejoran con el contenido en cromo metálico (CrM) de la capa pasiva de la hojalata y empeoran cuando el contenido en cromo total (CrT) aumenta. De forma que, la adherencia depende de la relación CrO_x/CrT [140]. Se ha propuesto una

relación lineal entre las medidas de adherencia, realizadas utilizando el ensayo T-peel, y las diferentes especies de cromo presentes en la capa pasiva:

$$\text{Adherencia} = \text{CrM} + 10 \frac{\text{CrO}_x}{\text{CrT}} \quad (23)$$

De acuerdo con la Ecuación (23), los factores que controlan la adherencia son el contenido de CrM y la relación CrO_x/CrT . La separación del barniz es debida a la fractura de la capa de óxido de cromo (CrO_x), entre la superficie del estaño y la superficie de la capa de cromo [141].

5.5 HOJALATA UTILIZADA EN LA FABRICACIÓN DE ENVASES DE TRES PIEZAS (HOJALATA B) PASIVADA CON SALES DE CROMO

Se designó como hojalata B a la utilizada en la fabricación de envases de tres piezas, suministrada por la *Empresa Aceralia, SA*. La principal diferencia entre las hojalatas A y B es el contenido de cromo. La hojalata de tres piezas (hojalata B) tiene menor contenido de cromo total (CrT) que la hojalata de dos piezas (hojalata A), descrita anteriormente.

5.5.1 CONTENIDO DE CROMO

Para la determinación del contenido de cromo total (CrT) en la capa pasiva de la hojalata B, se llevó a cabo el método culombimétrico propuesto por *Britton* [78], descrito anteriormente. Sin embargo, al ser muy bajo el contenido de cromo en la capa pasiva de esta hojalata, el método no tiene suficiente sensibilidad para su determinación, por lo tanto, se optó por la utilización del método espectrofotométrico, utilizando la difenilcarbazida ($C_6H_5(NH)_2CO(NH)_2C_6H_5$) como elemento colorante, para llevar a cabo las medidas de absorbancia.

La Figura 2 muestra la gráfica obtenida en el procedimiento de calibrado para determinar la cantidad de cromo. La solución estándar utilizada fue el dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$) de concentración conocida. Se observa que la absorbancia de la difenilcarbazida a 560 nm es directamente proporcional al contenido de cromo en un intervalo entre 0 $\mu g/100$ mL y 100 $\mu g/100$ mL.

El contenido de cromo total (CrT) de la hojalata B resultó ser de 1,70 mg/m^2 .

Se debe indicar que este método de la difenilcarbazida no permite distinguir entre cromo en forma de óxido (CrO_x) y cromo en forma metálica (CrM).

La Tabla X muestra el contenido de cromo en la capa pasiva, en forma de CrT, CrM y CrO_x , de las hojalatas A y B estudiadas, de dos y tres piezas, respectivamente.

Cada valor es el resultado de cinco medidas. Se observa que se obtuvieron resultados similares mediante los tres métodos de análisis utilizados culombimétrico, colorimétrico y absorción atómica (AAS). En la hojalata A el contenido de CrO_x corresponde a la diferencia entre CrT y CrM. El CrO_x es la cantidad de Cr_2O_3 y CrO_3 , el método culombimétrico no permite distinguir entre ambos tipos de óxidos. Hay que indicar que en la hojalata B el contenido de CrT está en el límite de detección del método culombimétrico y por esta razón no se pudo utilizar dicho método para determinar el CrM.

Tabla X. Contenido en cromo de las hojalatas A y B.

Método	Hojalata	Contenido en cromo, mg/m^2		
		CrT	CrM	CrO_x
Culombimétrico	A	5,50	1,27	4,23
Colorimétrico	B	1,70	—	—
Absor. Atómica	A	5,70	—	—
Absor. Atómica	B	1,50	—	—

5.5.2 MEDIDAS DE CORRIENTE CONTINUA

La Figura 36 muestra una curva de polarización de la hojalata B obtenida utilizando una solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura en el intervalo de $-1,0$ a $1,0 \text{ V}_{\text{ECS}}$. El potencial de corrosión se define a $-0,706 \text{ V}_{\text{ECS}}$. Se observa una información similar a la hojalata sin pasivar (Figura 3) y a la hojalata A (Figura 16). Se observa la formación de un pico similar a la hojalata A, a $-0,45 \text{ V}_{\text{ECS}}$, que se puede atribuir a la formación de óxido de estaño hidratado o hidróxido de estaño.

5.5.3 MEDIDAS DE IMPEDANCIA

La Figura 37 muestra un diagrama de *Nyquist* obtenido en el potencial de corrosión, $-0,706 V_{ECS}$ en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura de la hojalata B. La figura contiene, también, los datos simulados realizados utilizando el circuito eléctrico equivalente de la Figura 80c. La Tabla XI contiene los parámetros utilizados en la simulación. La figura muestra un comportamiento capacitivo, definiendo dos semicírculos a elevadas frecuencias y a bajas frecuencias que se solapan.

Tabla XI. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de la hojalata B, Figura 37.

Potencial V_{ECS}	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p1} μFcm^{-2} $s^{-(1-\alpha_1)}$	α_1	R_1 $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p2} μFcm^{-2} $s^{-(1-\alpha_2)}$	α_2	R_2 $\Omega \text{ cm}^2$
-0,706	73	26,3	0,884	25526	119	0,858	23512

Siguiendo con la metodología utilizada con las hojalatas sin pasivar (ver *Anexo A*, Figuras A1-A6) y la de dos piezas (hojalata A) (ver *Anexo B*, Figuras B1-B15), la Figura 89 muestra los diagramas de KK de la Figura 37. Como se puede observar los resultados de impedancia, también, satisfacen las relaciones de KK.

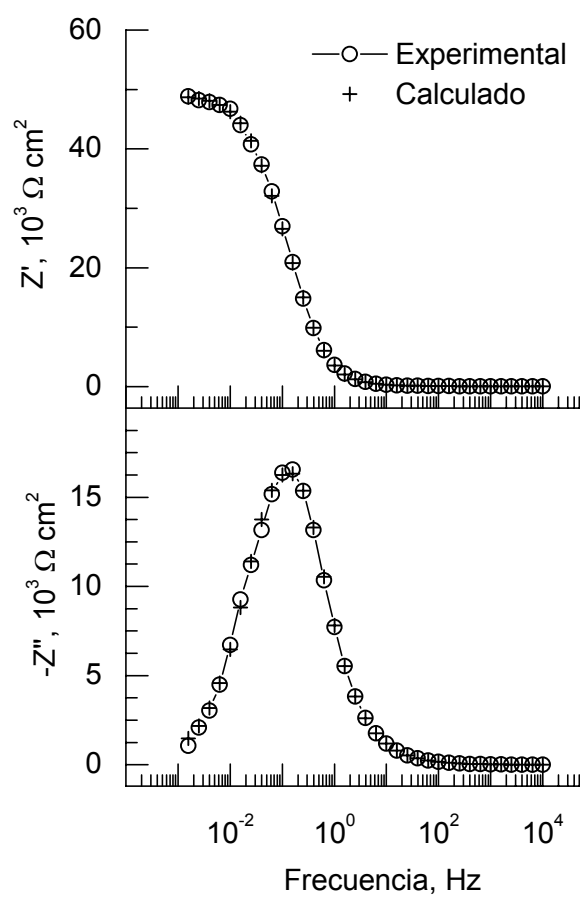


Figura 89. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata B de la Figura 37.

5.5.4 MEDIDAS DE XPS

La Figura 39 muestra los espectros XPS de alta resolución del C 1s de la hojalata B en estado de recepción y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón. Se observa que la contribución de los grupos C–C, C–O y –C=O disminuye a medida que aumenta el tiempo de decapado con iones argón.

La Figura 40 muestra los espectros XPS de alta resolución del O 1s de la hojalata B en estado de recepción y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón. Se observa que a medida que aumenta el tiempo de decapado con iones argón la contribución de los grupos OH–M y H₂O disminuye, mientras que la contribución del grupo óxido (O–M) aumenta.

En general, la deconvolución de los espectros XPS de alta resolución del O 1s de la hojalata sin pasivar (Figura 10), de la hojalata A (Figura 29) y de la hojalata B (Figura 40) muestra la presencia de tres componentes, a una energía de ligadura de ~530 eV correspondiendo al oxígeno en óxidos metálicos (O–M); a 531,5 eV correspondiendo a hidróxidos metálicos (OH–M) y C=O que proviene de la contaminación de la superficie; y a 533,0 eV que corresponde al agua (H₂O).

La Figura 41 muestra los espectros XPS de alta resolución del Sn 3d_{5/2} de la hojalata B en estado de recepción y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón. Se observa que la contribución de SnO_x y Sn⁰ se mantiene, aproximadamente, constante a medida que aumenta el tiempo de decapado con iones argón, siendo los óxidos de estaño los componentes mayoritarios.

Los espectros XPS de alta resolución del Sn 3d_{5/2} de la hojalata sin pasivar (Figura 11), de la hojalata A (Figura 30) y de la hojalata B (Figura 41) muestran un pico localizado a 485,8 eV, correspondiendo a los óxidos de estaño, y un hombro a 484,5 eV debido al estaño metálico (Sn⁰). El estaño tiene una gran diferencia de energía de ligadura entre el estado metálico (Sn⁰) y los óxidos: SnO y SnO₂ en la región del Sn 3d_{5/2}, pero, como ya se ha indicado en varias ocasiones, hay muy poca diferencia entre los óxidos SnO₂ (486,6 eV) y SnO (486,9 eV).

La Figura 42 muestra los espectros XPS de alta resolución del Cr 2p de la hojalata B en estado de recepción y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón. Se observa que la contribución del Cr_2O_3 aumenta a medida que lo hace el tiempo de decapado con iones argón y disminuye el $\text{Cr}(\text{OH})_3$. La cantidad de cromo observada en la hojalata B es mucho menor que en la hojalata A (Figura 31), corroborando los resultados obtenidos utilizando los métodos coulombimétrico y colorimétrico.

Los espectros XPS de alta resolución del Cr 2p de la hojalata A (Figura 31) y de la hojalata B (Figura 42) muestran dos componentes, a 576,5 eV correspondiendo a óxido de cromo(III) en forma de Cr_2O_3 ; y a 577,3 eV correspondiendo a hidróxido de cromo(III), en forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. No se observa óxido de cromo(VI) (CrO_3), en el que el pico está localizado a 580,1 eV. Tampoco se observa la presencia de cromo metálico (Cr^0), en el que el pico se sitúa en 574,3 eV.

Siguiendo la metodología descrita anteriormente y, al objeto de estudiar la composición de las capas obtenidas después de los sucesivos decapados con iones argón de la hojalata B, se hizo el perfil de profundidad (depth profiles).

La Figura 90 muestra la concentración atómica de los elementos oxígeno, estaño y cromo frente al tiempo de decapado con iones argón. La concentración de cada elemento se determinó mediante la Ecuación (22). En todas las muestras analizadas se observa, principalmente, que a medida que aumenta el tiempo de decapado con iones argón se produce una disminución de los hidróxidos (OH-M) y un aumento de los óxidos (O-M). En general, en los tres tipos de hojalatas estudiados hasta aquí, hojalata sin pasivar (Figura 86), hojalata A (Figura 88) y hojalata B (Figura 90), se observa una disminución de los hidróxidos y un aumento de los óxidos a medida que aumenta el tiempo de decapado, sugiriendo una estructura estratificada en la que los hidróxidos están localizados externamente y los óxidos internamente.

Las Figuras 88 y 90 muestran que el hidróxido es $\text{Cr}(\text{OH})_3$, mientras que los óxidos son una mezcla de Cr_2O_3 , SnO y/o SnO_2 . En las Figuras 88c y 90c se puede observar una gran diferencia en el contenido de cromo entre la hojalata A y la hojalata B. En la hojalata A, no solo el contenido de cromo es mayor, también la capa de hidróxidos es más gruesa, después de 60 segundos de decapado con iones argón se

observa una señal significativa de hidróxido, mientras que en la hojalata B la mayoría de los hidróxidos desaparecen con un tiempo de decapado de 30 segundos. Al presentar menos cromo, el estaño aparece antes en la superficie de la hojalata B que en la hojalata A. Las Figuras 88b y 90b muestran, también, que en la hojalata B, el estaño está principalmente como óxido (SnO y/o SnO_2), mientras que en la hojalata A, aproximadamente la mitad del estaño está como estaño metálico (Sn^0). Finalmente, en la hojalata sin pasivar (Figura 86b), la capa de óxido es muy delgada, después de 60 segundos de decapado el principal componente es estaño metálico (Sn^0).

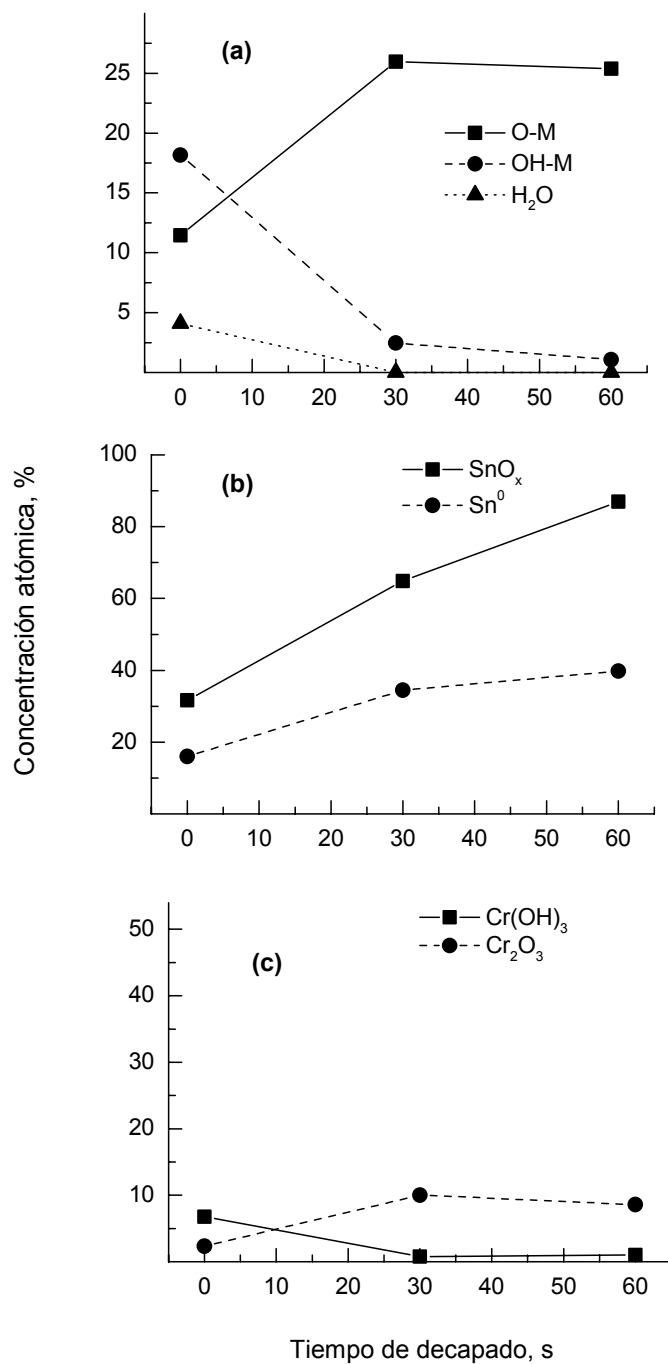


Figura 90. Perfil de profundidad de los elementos (a) oxígeno, (b) estaño y (c) cromo de la hojalata B.

5.5.5 MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La Figura 43 muestra cuatro micrografías SEM de la hojalata B, los electrones secundarios, los electrones retrodispersados, la distribución elemental del hierro (“mapping”) y una sección transversal. Al igual que en la hojalata A (Figura 32), se observan zonas estriadas. Los principales elementos detectados son el estaño y el hierro. La Figura 44 muestra una micrografía SEM y un espectro EDX de la hojalata B, el bajo contenido en CrT de la hojalata B, comparado con la hojalata A, hace que la presencia de hierro en el substrato sea menor en la hojalata B (Figura 44). El que el cromo no aparezca se puede atribuir a que la técnica EDX analiza zonas profundas y el cromo sólo está presente en zonas superficiales de la capa pasiva. La sección transversal presenta menos uniformidad que en la hojalata A, ver Figuras 32d y 43d.

5.6 HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN DE NITRATO DE CERIO UTILIZANDO AGUA DESTILADA COMO DISOLVENTE, TEMPERATURA 25 °C Y TIEMPO DE PASIVADO 30 SEGUNDOS

Mediante ensayos electroquímicos galvanostáticos se depositó una capa de nitrato de cerio sobre la hojalata sin pasivar. Se aplicó una densidad de corriente de 1×10^{-3} A/cm² durante un tiempo de 30 segundos. En el proceso de electrodeposición se utilizó nitrato de cerio [Ce(NO₃)₃] con una concentración de 10000 ppm, la disolución se preparó utilizando agua destilada como disolvente. La temperatura del ensayo fue de 25 °C.

Al final de la electrodeposición se observó la formación de una capa de color amarillo claro sobre la superficie de la hojalata. Se debe indicar que utilizando una densidad de corriente de 1×10^{-4} A/cm², son necesarios 120 segundos para que aparezca la capa de color amarillo. Este resultado es de interés práctico, dado que el proceso presentará mayor competitividad industrial cuanto menor sea el tiempo utilizado en la electrodeposición.

5.6.1 MEDIDAS DE CORRIENTE CONTINUA Y PÉRDIDA DE PESO

La Figura 45 muestra una curva de reducción galvanostática para determinar el espesor de la capa pasiva formada sobre la hojalata utilizando nitrato de cerio y agua destilada. El electrolito soporte utilizado fue una solución desaireada tampón bórico-borato (borax), (H₃BO₃-Na₂HBO₄) de concentración 0,1 M, pH 9,0 y a 25 °C de temperatura. Se observan dos procesos, el primero a un potencial de $-0,7 V_{ECS}$ se debe a la reducción del cerio(IV) (formado durante el proceso de electrodeposición) a cerio(III), y el segundo a un potencial de $-0,8 V_{ECS}$ se debe a la reducción del cerio(III) a cerio metálico (Ce⁰).

Para determinar el espesor de la capa pasiva (δ) se utilizó la Ecuación (8). Donde i es la densidad de corriente aplicada, 50 μ A/cm²; t es el tiempo; M es el peso molecular del óxido de cerio(III) 328,24; n el número de electrones de valencia, en este caso

corresponde al cerio(III); S es la superficie de la probeta, 1 cm^2 ; F es la constante de Faraday, 96500 C/mol ; y ρ es la densidad de la capa de cerio formada, se consideró, como una aproximación, que dicha capa era de óxido de cerio(III), $6,86 \text{ g/cm}^3$ [142].

El espesor de la capa pasiva resultó ser de, aproximadamente, 3 nm .

La Figura 46 muestra una curva de reducción catódica de la hojalata pasivada con nitrato de cerio y utilizando agua destilada como disolvente. Se observa la formación de dos picos de reducción a $\sim -0,7 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y $\sim -0,8 \text{ V}_{\text{ECS}}$. Por desgracia, en la literatura no se dispone de información para la asignación de estos picos a determinados compuestos. En la presente investigación y basándose en medidas de XPS, se han atribuido a un compuesto de cerio(IV): $\sim -0,7 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y a un compuesto de cerio(III): $\sim -0,8 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

La Figura 47 muestra una curva de polarización de la hojalata pasivada con cerio. El potencial de corrosión se define a $-0,670 \text{ V}_{\text{ECS}}$; en la hojalata sin pasivar se definía a $-0,684 \text{ V}_{\text{ECS}}$ (Figura 3), en la hojalata A $-0,734 \text{ V}_{\text{ECS}}$ (Figura 16) y en la hojalata B a $-0,706 \text{ V}_{\text{ECS}}$ (Figura 36). Se observa un comportamiento similar en las cuatro hojalatas estudiadas hasta aquí, mostrando un proceso de disolución intenso y la formación de una capa de óxido, indicada por la presencia de un pico en la densidad de corriente a $-0,460 \text{ V}_{\text{ECS}}$, el cual se puede atribuir a la formación de hidróxido de estaño(IV) o el óxido hidratado ($\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), la especie más estable en condiciones de polarización anódica [98,143]. Se observa la formación de un rellano de pasividad en el que un aumento del potencial de polarización no se corresponde con un aumento en la densidad de corriente. El mecanismo de disolución de la capa pasiva de cerio podría ser similar al descrito para la hojalata sin pasivar, un proceso de disolución-precipitación en el que participan los óxidos de cerio con propiedades semiconductoras.

La Figura 48 muestra los resultados de pérdida de peso de probetas de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente. El electrolito soporte fue una solución desaireada tampón cítrico-citrato $0,1 \text{ M}$, pH 4,3 y a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura. En general, la hojalata pasivada con nitrato de cerio presenta mejor comportamiento frente a la corrosión, 35 mdd , que la hojalata sin pasivar 39 mdd (Figura 4) y peor que la hojalata A 32 mdd (Figura 17).

5.6.2 MEDIDAS DE IMPEDANCIA

Las Figuras 49-51 muestran los diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente. El electrólito soporte fue una solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. Las figuras contienen, también, los datos simulados, se observa una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados. La simulación se llevó a cabo utilizando los circuitos eléctricos equivalentes de la Figura 80. Todos los diagramas de *Nyquist* de las Figuras 49-51 se simularon con el circuito eléctrico equivalente de la Figura 80a, excepto el diagrama de la Figura 51c que se simuló con el circuito de la Figura 80b. La Tabla XII muestra los parámetros utilizados en la simulación. En general, en todos los diagramas de las Figuras 49-51 se define un comportamiento capacitivo, caracterizado por un semicírculo aplanado. Adicionalmente, en la Figura 51c se define un segundo proceso a bajas frecuencias. Se observa que a medida que aumenta el potencial en sentido anódico, la resistencia de transferencia de carga (R_1) se hace mayor (ver Tabla XII), excepto en el potencial de corrosión donde compiten dos procesos.

Tabla XII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, Figuras 49-51.

Potencial V_{ECS}	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p1} $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_1)}$	α_1	R_1 $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p2} $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_2)}$	α_2
-1,20	53	16,2	0,880	122	—	—
-1,15	45	12,9	0,903	365	—	—
-1,10	48	10,2	0,882	931	—	—
-1,05	45	12,9	0,903	3646	—	—
-1,00	41	10,5	0,911	8122	—	—
-0,95	41	10,9	0,914	22871	—	—
-0,90	42	10,6	0,884	55321	—	—
-0,85	42	9,9	0,883	115100	—	—
-0,80	42	6,4	0,897	506480	—	—
-0,70	42	8,5	0,852	10651	—	—
-0,670	62	202,3	0,749	148	15476	0,347
-0,65	37	8,0	0,798	1404	—	—

La Figura 52 muestra tres diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con nitrato de cerio utilizando agua destilada como disolvente a 1, 2 y 3 días de ensayo. El electrolito soporte utilizado fue una solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. La figura contiene, también, los datos simulados. Los circuitos eléctricos utilizados en el ajuste son los de la Figura 80. Los diagramas de las Figuras 52a y 52c se simularon con el circuito de la Figura 80c; el diagrama de la Figura 52b se simuló con el circuito de la Figura 80a. La Tabla XIII muestra los parámetros utilizados en la simulación. Se observa un comportamiento capacitivo caracterizado por un semicírculo aplanado (Figura 52b) y por dos semicírculos que se solapan (Figuras 52a y 52c) aplanados.

Tabla XIII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, Figura 52.

Tiempo Día	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p1} $\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-(1-\alpha_1)}$	α_1	R_1 $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p2} $\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{-(1-\alpha_2)}$	α_2	R_2 $\Omega \text{ cm}^2$
1	55	20,4	0,865	2049	326,8	0,587	1142
2	46	41,1	0,845	1339	—	—	—
3	59	117,4	0,872	2158	434,1	0,830	980,3

Las Figuras C1-C8 del *Anexo C* muestran los diagramas de KK de las Figuras 49-52. Como se puede observar, y al igual que ocurría con la hojalata sin pasivar, la hojalata A y la hojalata B, los resultados de impedancia satisfacen las relaciones de KK, indicando estabilidad del sistema electroquímico.

Para estudiar las propiedades semiconductoras de la hojalata pasivada con nitrato de cerio utilizando agua destilada como disolvente, se realizó un estudio similar a la hojalata sin pasivar (Figura 84) y la hojalata A (Figura 87).

La Figura 91 muestra un diagrama de *Mott-Schottky* de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente. Como electrolito soporte se utilizó una solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. Se observa que la conducción es *tipo n*. Aceptando que la constante dieléctrica relativa (ϵ_r) del óxido de cerio(III) tiene el valor de 26 [144], a partir de este valor y utilizando la Ecuación (20), se ha obtenido el valor del parámetro N_d , ver Tabla XIV. La Figura 85b podría explicar la estructura de bandas de la hojalata pasivada con nitrato de cerio utilizando agua destilada como disolvente.

Tabla XIV. Parámetros obtenidos de las propiedades semiconductoras de la Figura 91.

Conducción	pH	E_{fb} , V_{ECS}	Pendiente	N_d , cm^{-3}
Tipo n	4,3	-0,890	0,694	$1,38 \times 10^{20}$

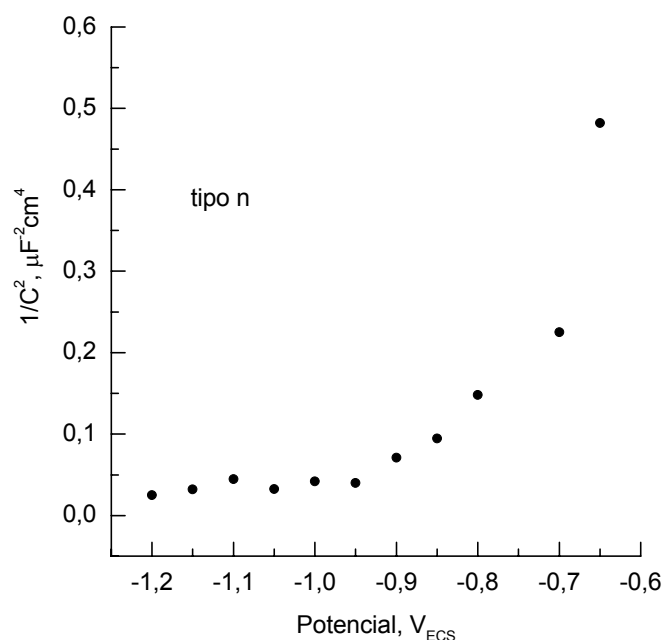


Figura 91. Diagrama de *Mott-Schottky* de la hojalata pasivada con solución acuosa de $Ce(NO_3)_3$ en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura.

5.6.3 MEDIDAS DE XPS

Se llevaron a cabo medidas de XPS de la hojalata pasivada con $Ce(NO_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente.

La Figura 53 muestra un espectro XPS general de la hojalata pasivada con nitrato de cerio utilizando agua destilada como disolvente. Se observan los picos del carbono, oxígeno, estaño y cerio.

La Figura 54 muestra los espectros XPS de alta resolución del C 1s de una muestra original y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente. Se observa la presencia de los grupos $-\text{C}=\text{O}$ (289,61 eV); $-\text{C}-\text{O}$ (285,6 eV); y $-\text{C}-\text{C}$ (284,9 eV). A medida que aumenta el tiempo de decapado con iones argón la contribución de estos grupos disminuye. La presencia de carbonatos (CO_3^{2-}) es evidente, también, en el espectro del O 1s (Figura 55).

La Figura 55 muestra los espectros XPS de alta resolución del O 1s de una muestra original y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente. La figura muestra la presencia de óxidos e hidróxidos como componentes mayoritarios. Ésto sugiere que la capa pasiva de cerio está formada por óxidos hidratados. Las energías de enlace del O 1s en el óxido de cerio pueden variar desde 529,6 eV a 530,3 eV, dependiendo de los radios del cerio(III) y cerio(IV). Las especies con grupos carbonatos e hidróxidos aparecen a 531,0 eV y 531,3 eV, respectivamente.

En la deconvolución del espectro del O 1s aparecen cuatro componentes, aniones O^{2-} (indicados por $\text{O}-\text{M}$) como óxido de cerio (529,7 eV); carbonatos CO_3^{2-} a 530,7 eV; grupo hidróxido OH^- (indicado por $\text{OH}-\text{M}$) a 532,0 eV; y agua adsorbida (indicada por H_2O) a 533,0 eV. Cuando se bombardeó con iones argón la superficie de la probeta el agua y los hidróxidos disminuyen, mientras que los óxidos aumentan su contribución.

La Figura 56 muestra los espectros XPS de alta resolución del Sn 3d_{5/2} de una muestra original y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente. Se observa que el estaño está presente en la capa pasiva como óxido de estaño, SnO_x (SnO y SnO_2) y como estaño metálico (Sn^0). Ambas formas metálica (Sn^0) y óxidos (SnO_x) parecen tener tendencia a aumentar con el tiempo de decapado. La cantidad de estaño en la superficie es menor que en la hojalata A (Figura 30) y en la hojalata B (Figura 41), lo que indica que esta capa de pasivado es más gruesa.

La Figura 57 muestra los espectros XPS de alta resolución del Ce 3d de una muestra original y después de 30 y 60 segundos de decapado con iones argón de la

hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente. Se puede observar el cerio en dos estados de oxidación cerio(III) y cerio(IV). El espectro de alta resolución del Ce 3d es difícil de analizar debido a la presencia de un satélite que aparece por la hibridación del orbital del O 2p y los niveles parcialmente ocupados del Ce 4f. El espectro del Ce 3d contiene tres regiones características, desde 880 eV a 890 eV asociadas con el Ce $3d_{5/2}$; desde 890 eV a 910 eV que es una mezcla de los picos Ce $3d_{5/2}$ y Ce $3d_{3/2}$; y un pico a 917 eV que es el satélite del Ce $3d_{3/2}$ debido, exclusivamente, al cerio(IV). La presencia de cerio(IV) en el CeO_2 es responsable del color amarillo claro de la capa pasiva, indicando la presencia de un óxido hidratado de cerio(IV) y óxido de cerio(III). En resumen, la capa pasiva de cerio está constituida por cerio(IV) en forma de CeO_2 y $\text{Ce}(\text{OH})_4$; y cerio(III) en forma de $\text{Ce}(\text{OH})_3$.

La Figura 58 muestra los espectros XPS de alta resolución del C 1s, O 1s, Sn 3d y Ce 3d después de 90 segundos de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. El carbono apenas aparece y el oxígeno está en forma de óxidos mayoritariamente. El Sn^0 aumenta con respecto al SnO_x y el cerio sigue apareciendo en sus dos estados de oxidación, cerio(III) y cerio(IV). Este aumento del tiempo de decapado, comparado con las Figuras 54-57, no produce cambios significativos en los espectros XPS. Se confirma el aumento de los óxidos.

La Figura 59 muestra los espectros XPS de alta resolución del C 1s, O 1s, Sn 3d y Ce 3d después de 390 segundos de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. El carbono ha desaparecido casi completamente y el oxígeno está en forma de óxidos e hidróxidos. El Sn^0 sigue aumentando con el tiempo de decapado frente al SnO_x y el cerio sigue apareciendo como en los espectros anteriores. La tendencia observada con el aumento del tiempo de decapado a 390 segundos es similar a la de la Figura 58.

La Figura 92 muestra la concentración atómica de los elementos carbono, oxígeno, estaño y cerio frente al tiempo de decapado con iones argón de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. La concentración de cada elemento se determinó mediante la Ecuación (22). Se observa que el carbono disminuye rápidamente mientras que el cerio aumenta. El estaño también aumenta ligeramente.

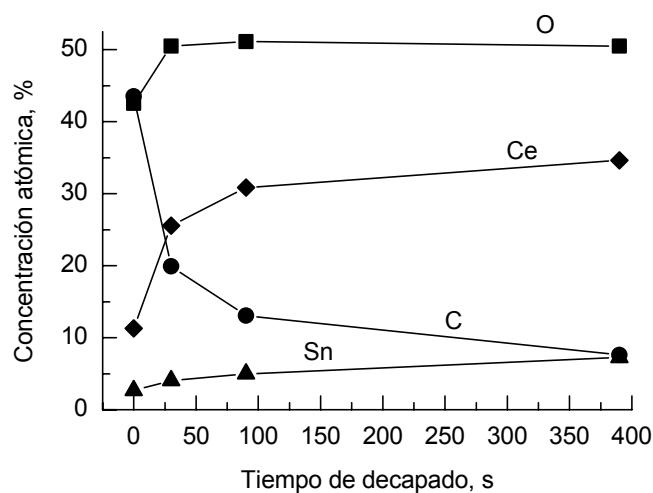


Figura 92. Perfil de profundidad de los elementos carbono, oxígeno, estaño y cerio de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

5.6.4 MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La Figura 60 muestra una micrografía SEM y un espectro EDX de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente. Se observa que la capa pasiva es uniforme y con una estructura estriada, similar a la de la hojalata sin pasivar (Figura 12), la hojalata A (Figura 32) y la hojalata B (Figura 43). Los elementos principales son cerio, hierro y estaño.

La Figura 61 muestra los resultados SEM y EDX de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente. La información es similar a la de

la Figura 60, aunque con estructura menos estriada. La capa pasiva es uniforme y se observan los elementos cerio, hierro y estaño.

La Figura 62 muestra los resultados SEM y EDX de otra zona de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente. Se pueden observar los picos de los elementos cerio, hierro y estaño. La capa pasiva también es uniforme.

5.7 HOJALATA PASIVADA CON SOLUCIÓN DE NITRATO DE CERIO UTILIZANDO AGUA DESTILADA COMO DISOLVENTE, TEMPERATURA 25 °C, TIEMPO DE PASIVADO 30 SEGUNDOS Y BARNIZADA

5.7.1 MEDIDAS DE IMPEDANCIA

La Figura 63 muestra un diagrama de *Nyquist* de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente y, posteriormente, barnizada. El barniz utilizado fue una resina epoxifenólica convencional. El electrolito soporte utilizado fue una solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. La figura contiene, también, los datos simulados; el circuito eléctrico equivalente utilizado en el ajuste es el de la Figura 80c. La Tabla XV contiene los parámetros utilizados en la simulación. Se observa un comportamiento capacitivo definiendo dos semicírculos aplanados que se solapan. El subcircuito $\text{CPE}_1\text{--}R_1$ indica el comportamiento del barniz, y el subcircuito $\text{CPE}_2\text{--}R_2$ la disolución de la hojalata a través de los poros y defectos del barniz [140,145,146].

Tabla XV. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y barnizada, Figura 63.

Potencial V_{ECS}	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p1} μFcm^{-2} $s^{-(1-\alpha_1)}$	α_1	R_1 $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p2} μFcm^{-2} $s^{-(1-\alpha_2)}$	α_2	R_2 $\Omega \text{ cm}^2$
-0,996	1953	0,018	0,824	546710	0,094	0,659	$7,89 \times 10^6$

La Figura 93 muestra los diagramas de KK de la Figura 63. Como se puede observar los resultados de impedancia satisfacen las relaciones de KK.

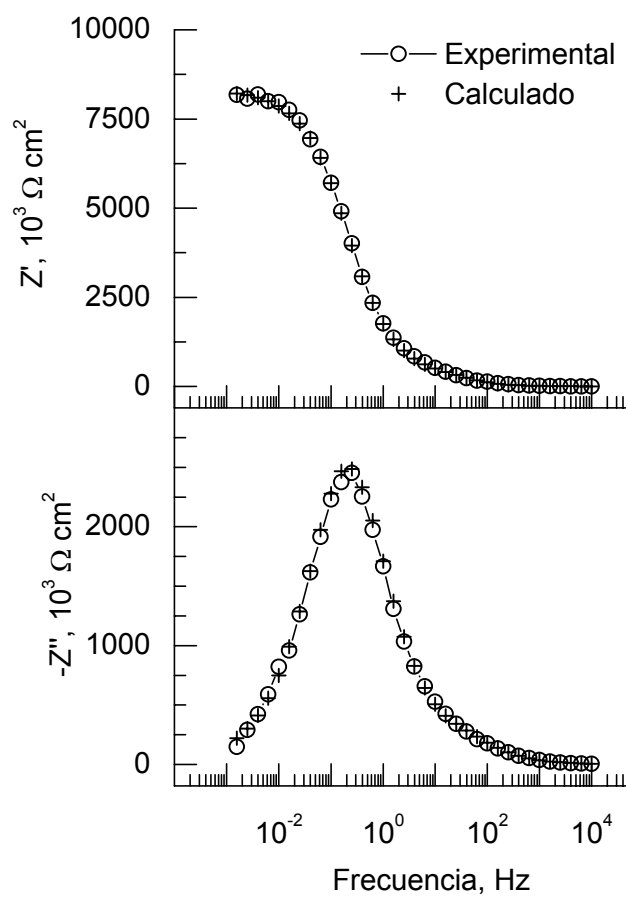


Figura 93. Diagramas de *Kramers-Kronig* de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y barnizada de la Figura 63.

5.8 HOJALATA PASIVADA UTILIZANDO SOLUCIÓN DE NITRATO DE CERIO Y AGUA DESTILADA COMO DISOLVENTE, TEMPERATURA 50 °C Y TIEMPO DE PASIVADO 10 SEGUNDOS

Se utilizó un segundo procedimiento de pasivado de la hojalata consistente en aumentar la temperatura de pasivado a 50 °C y disminuir el tiempo de electrodeposición a 10 segundos. Se utilizaron idénticas condiciones, una concentración de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 10000 ppm, agua destilada como disolvente y densidad de corriente de $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$.

5.8.1 MEDIDAS DE IMPEDANCIA

La Figura 64 muestra un diagrama de *Nyquist* de la hojalata pasivada con este segundo procedimiento, consistente en aumentar la temperatura, de 25 a 50 °C, y disminuir el tiempo de electrodeposición, de 30 a 10 segundos. El electrolito soporte utilizado fue una solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. La figura contiene, también, los datos simulados; el circuito eléctrico equivalente utilizado fue el de la Figura 80b. La Tabla XVI contiene los parámetros utilizados en la simulación.

Tabla XVI. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (segundo procedimiento), Figura 64.

Potencial V_{ECS}	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p1} $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_1)}$	α_1	R_1 $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p2} $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_2)}$	α_2
-0,607	49	38,7	0,826	645,3	5182,2	0,365

La Figura 94 muestra los diagramas de KK de la Figura 64. Como se puede observar los resultados de impedancia satisfacen las relaciones de KK.

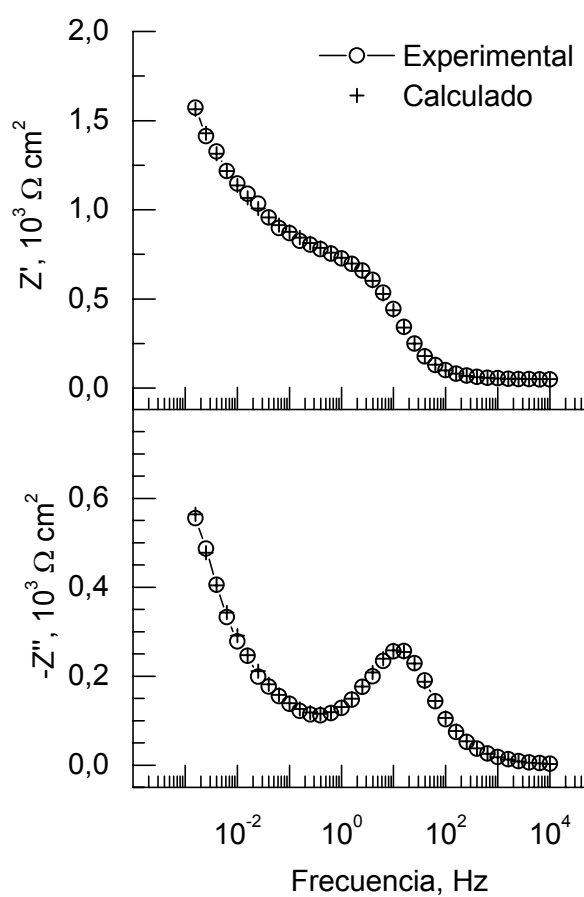


Figura 94. Diagramas de *Kramers-Kronig* de la hojalata pasivada con solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a 50 °C y 10 segundos (segundo procedimiento) de la Figura 64.

5.9 HOJALATA PASIVADA CON NITRATO DE CERIO Y 2-BUTOXIETANOL COMO DISOLVENTE

La capa de pasivado de color amarillo de la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio y barnizada, descrita anteriormente, al estudiarla mediante SEM se observaba la formación de ampollas (ver Figura 65). Para evitar este fenómeno, no deseado, se utilizó un procedimiento alternativo consistente en utilizar el 2-butoxietanol como disolvente orgánico del nitrato de cerio. De esta forma, se obtenía una capa de pasivado más uniforme que la obtenida utilizando agua destilada como disolvente.

Se realizaron ensayos cambiando el agua destilada por 2-butoxietanol. Así la disolución de electrodeposición estaba formada por 10000 ppm de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ disueltos en 98% de 2-butoxietanol y 2% de agua destilada. Las condiciones de la electrodeposición fueron idénticas a cuando se utilizaba agua destilada, densidad de corriente $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, tiempo 30 segundos y 25 °C de temperatura.

5.9.1 MEDIDAS DE CORRIENTE CONTINUA

La Figura 66 muestra una curva de polarización de la hojalata pasivada con nitrato de cerio $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$ en presencia de 2-butoxietanol. La velocidad de polarización fue de 0,4 mV/s. El electrolito soporte utilizado fue una solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. El comportamiento es similar a la hojalata sin pasivar (Figura 3), la hojalata A (Figura 16), la hojalata B (Figura 36) y la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y agua destilada como disolvente (Figura 47). Se observa un pico a $-0,460 \text{ V}_{\text{ECS}}$. El potencial de corrosión se define a $-0,747 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

La Figura 67 muestra una curva de reducción catódica de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol. El electrolito soporte utilizado fue una solución desaireada tampón bórico-borato pH 9,0. Se observa la formación de dos picos a $-0,750 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y $-0,828 \text{ V}_{\text{ECS}}$ similares a los definidos en la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio (Figura 47), y que se pueden asociar a la reducción de los compuestos de cerio.

5.9.2 MEDIDAS DE IMPEDANCIA

Las Figuras 68 y 69 muestran los diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol. El electrolito soporte utilizado fue una solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. Las medidas de impedancia muestran un comportamiento capacitivo, caracterizado por un semicírculo aplanado. Adicionalmente, la Figura 69d muestra un proceso de difusión a bajas frecuencias. Comparando estos resultados con los anteriormente obtenidos, se observa que la resistencia a la corrosión ha mejorado en un orden de magnitud, en las medidas de impedancia. Las figuras contienen, también, los datos simulados. Las Figuras 68, 69a, 69b y 69c se han simulado utilizando el circuito eléctrico equivalente de la Figura 80a; la Figura 69d se ha simulado utilizando el circuito de la Figura 80b. La Tabla XVII contiene los parámetros utilizados en la simulación.

Tabla XVII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol, Figuras 68 y 69.

Potencial V_{ECS}	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p1} $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_1)}$	α_1	R_1 $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p2} $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_2)}$	α_2
-1,20	72	10,6	0,902	3433	—	—
-1,10	74	14,0	0,913	642	—	—
-1,00	40	10,2	0,927	9382	—	—
-0,95	45	10,0	0,956	27799	—	—
-0,90	43	11,3	0,920	40009	—	—
-0,85	53	11,2	0,967	25760	—	—
-0,80	51	10,0	0,944	276310	—	—
-0,747	65	16,6	0,871	237	1042,7	0,389

Las Figuras 70 y 71 muestran los diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol. El electrolito soporte utilizado fue una solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 35 °C de temperatura. Las figuras contienen, también, los datos simulados. Las Figuras 70 y 71a se han simulado utilizando el circuito de la Figura 80a; y el de la Figura 71b se ha simulado utilizando el circuito de la Figura 80b. La Tabla XVIII contiene los parámetros utilizados en la simulación. Como se puede observar, hay una excelente concordancia entre los resultados experimentales y los calculados.

Tabla XVIII. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol, Figuras 70 y 71.

Potencial V_{ECS}	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p1} $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_1)}$	α_1	R_1 $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p2} $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_2)}$	α_2
-1,2	48	16,2	0,945	264	—	—
-1,1	44	13,4	0,905	810	—	—
-1,0	41	19,4	0,846	4006	—	—
-0,9	46	10,5	0,961	32799	—	—
-0,8	41	10,4	0,945	188750	—	—
-0,7	37	48,2	0,798	32,8	5724,1	0,459

Las Figuras 72 y 73 muestran los diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol. El electrolito soporte utilizado fue una solución desaireada tampón cítrico-citrato pH 4,3 y a 45 °C de temperatura. Las figuras contienen, también, los datos simulados. Las Figuras 72 y 73a se han simulado utilizando el circuito eléctrico de la Figura 80a; y el de la Figura 73b se ha simulado utilizando el circuito de la Figura 80b. La Tabla XIX contiene los parámetros utilizados en la simulación.

Tabla XIX. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol, Figuras 72 y 73.

Potencial V_{ECS}	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p1} $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_1)}$	α_1	R_1 $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{p2} $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-(1-\alpha_2)}$	α_2	R_2 $\Omega \text{ cm}^2$
-1,2	31	22,7	0,843	187,1	—		—
-1,1	27	10,9	0,943	1598	115,2	0,787	41,0
-1,0	28	11,5	0,920	9939	—	—	—
-0,9	29	9,4	0,928	106850	—	—	—
-0,8	28	6,9	0,941	176620	—	—	—
-0,7	25	10,4	0,900	199,1	12554	0,467	—

La Figura 74 muestra los diagramas de *Nyquist* de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol de distintas concentraciones. El electrolito soporte fue una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. La figura contiene, también, los datos simulados. Los diagramas de la Figura 74 se han simulado utilizando el circuito de la Figura 80b. La Tabla XX contiene los parámetros utilizados en la simulación.

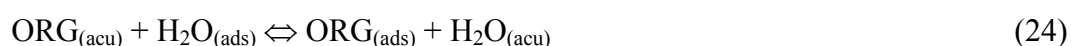
Tabla XX. Parámetros utilizados en la simulación de los datos de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol, Figura 74.

Concentra. M	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p1} \mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{-(1-\alpha_1)}$	α_1	R_1 $\Omega \text{ cm}^2$	$Y_{p2} \mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{-(1-\alpha_2)}$	α_2
7,5	44	9,1	0,944	3327	277,9	0,301
3,8	56	21,8	0,874	703,9	532,1	0,475
1,9	53	15,4	0,923	416,7	650,2	0,491
1,0	48	37,2	0,870	395,6	1081,4	0,486

Las Figuras D1-D12 del *Anexo D* muestran los diagramas de KK de la hojalata pasivada con nitrato de cerio utilizando 2-butoxietanol como disolvente de las Figuras 68-74.

La Tabla XX muestra que el valor del parámetro R_1 aumenta a medida que la concentración de 2-butoxietanol aumenta. Dado que la velocidad de corrosión es proporcional a la inversa de la resistencia de transferencia de carga (R_1): $(1/R_1)$ [147], los datos de la Tabla XX se pueden interpretar como que el 2-butoxietanol ejerce un cierto efecto inhibidor en la corrosión de la hojalata.

Para estudiar el fenómeno de inhibición del 2-butoxietanol en la hojalata, se calculó la isoterma de adsorción que define el proceso. Una isoterma de adsorción describe el equilibrio entre la concentración de una determinada sustancia en la fase en que está presente y la interfase metal–electrólito [26]. El equilibrio de adsorción se puede escribir de la forma siguiente:



donde ORG es el compuesto orgánico que se adsorbe y desadsorbe a la misma velocidad sobre la superficie metálica [148-151]. El fenómeno de adsorción tiene lugar en la solución acuosa que contiene el compuesto orgánico ($ORG_{(\text{acu})}$) y ello lleva

consigo el desplazamiento de un número determinado de moléculas de agua que están adsorbidas sobre la superficie del electrodo metálico ($H_2O_{(ads)}$).

Los datos de la Tabla XX se analizaron mediante la isoterma de *Frumkin* definida por la expresión siguiente [152]:

$$kc = \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp(-f\theta) \quad (25)$$

donde k es la constante de equilibrio de la reacción de adsorción dada por la expresión,

$$k = \left(\frac{1}{55,5} \right) \left[\exp \left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT} \right) \right],$$

en la que el valor de 55,5 es la concentración de agua en la solución (mol/L), R es la constante de los gases (8,3144 J/mol K), T es la temperatura absoluta, y ΔG_{ads}^0 es la energía de adsorción; c es la concentración del inhibidor; θ es el grado de recubrimiento de la superficie metálica dado por la expresión:

$$\theta = \frac{\left(\frac{1}{R_1} \right)_{aus} - \left(\frac{1}{R_1} \right)_{pre}}{\left(\frac{1}{R_1} \right)_{aus}},$$

en ausencia y presencia de 2-butoxietanol, respectivamente; y f es el parámetro de interacción ($f < 0$ indica fuerza lateral de repulsión y $f > 0$ fuerza lateral de atracción entre moléculas orgánicas adsorbidas) y hace referencia al desplazamiento de una molécula de agua [153-156].

La Figura 95 muestra la variación de θ frente al logaritmo de la concentración (isoterma de adsorción) del 2-butoxietanol en solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. La figura contiene los datos experimentales y los simulados utilizando la isoterma de *Frumkin*, Ecuación (25). Se encontró que este modelo describe bien los resultados experimentales, obteniendo un valor de χ^2 en el ajuste de los datos del orden de 1×10^{-4} . Los valores obtenidos de k y f fueron 2,48 y -1,12, respectivamente. El valor negativo de f indica una fuerza lateral de repulsión entre las moléculas de 2-butoxietanol al adsorberse sobre la hojalata, $\Delta G_0^{ads} = -1220,1$ kJ/mol.

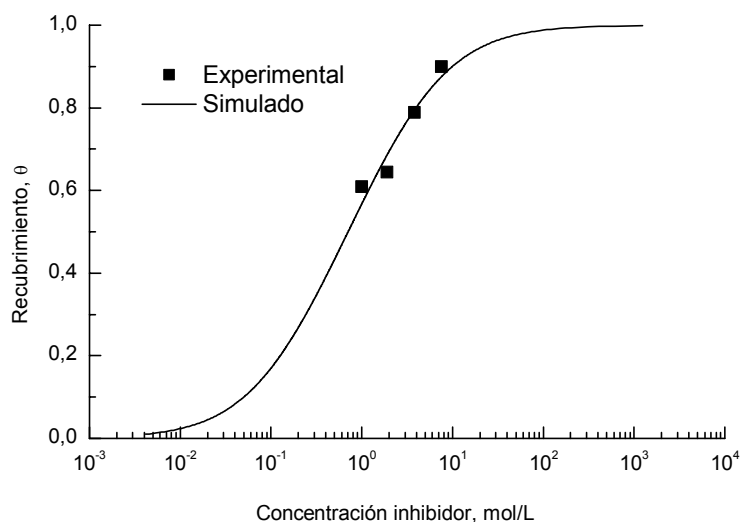


Figura 95. Poder de recubrimiento (θ) frente a la concentración (c) de 2-butoxietanol. La simulación se realizó utilizando la ecuación de *Frumkin*.

Hay que indicar que el intervalo de concentración de 2-butoxietanol estudiado es muy pequeño. No obstante, se puede concluir que el 2-butoxietanol se adsorbe sobre la superficie de la hojalata mediante el modelo de *Frumkin* e impide el proceso de corrosión. Está fuera del objetivo de la presente investigación ensayar un número mayor de concentraciones de 2-butoxietanol, que permitan diferenciar entre el *mecanismo de interacción* propuesto (basado en el parámetro f) y el *mecanismo de sustitución* (definido por el parámetro χ). Si $\chi > 1$ tiene lugar el desplazamiento de un número de moléculas de agua definido por χ .

El mecanismo de inhibición del 2-butoxietanol en la corrosión de la hojalata pasivada con nitrato de cerio se estudió, también, mediante medidas de capacidad. Es conocido que el proceso de adsorción depende, principalmente, de la carga de la superficie metálica y de la carga o momento dipolar del inhibidor [157]. Se hicieron

medidas de capacidad a distintos potenciales, el electrolito soporte utilizado fue una solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25, 35 y 45 °C de temperatura. Los cálculos de la capacidad se realizaron utilizando la Ecuación (18).

La Figura 96 muestra la variación de la capacidad frente al potencial de la hojalata pasivada con nitrato de cerio utilizando 2-butoxi-etanol como disolvente en solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 a 25, 35 y 45 °C de temperatura. La solución tampón se desaireó pasando nitrógeno durante 30 minutos antes de iniciar el ensayo y durante la realización del mismo. Se observa que la capacidad define un mínimo situado en torno a $-1,0 V_{ECS}$ a la temperatura de 25 °C, en torno a $-1,05 V_{ECS}$ a la temperatura a 35 °C y en torno a $-0,80 V_{ECS}$ a la temperatura de 45 °C.

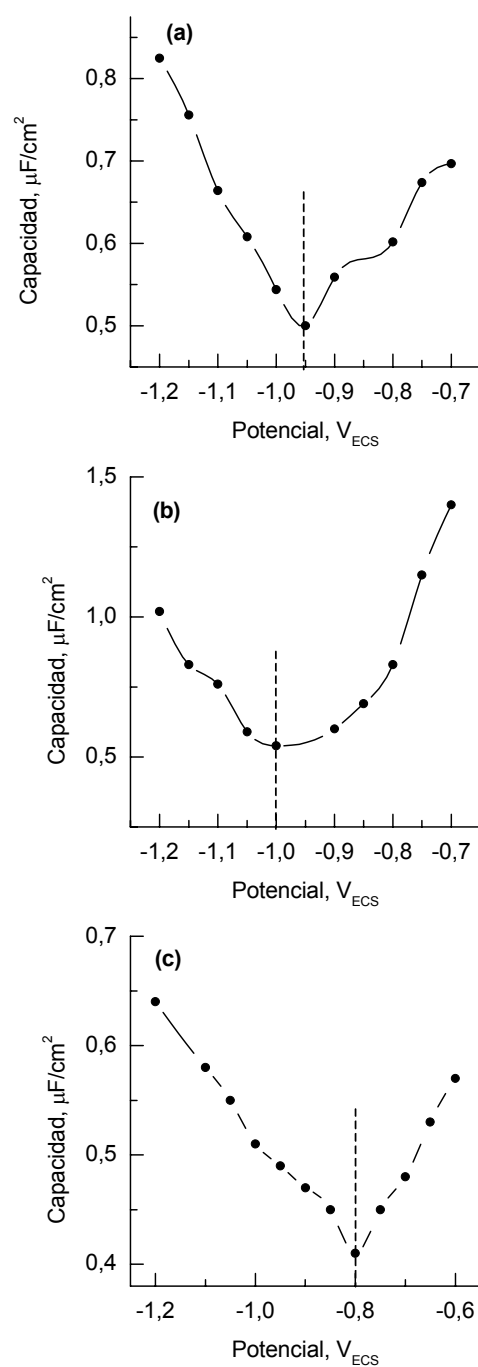


Figura 96. Variación de la capacidad frente al potencial de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M y pH 4,3 (a) 25 °C, (b) 35 °C y (c) 45 °C de temperatura.

A partir de las curvas de la Figura 96, y de acuerdo con el método propuesto por *Luo y colaboradores* [158], se determina la carga positiva o negativa de la superficie metálica, mediante la diferencia (ξ) entre el potencial de corrosión (E_{corr}) y el potencial de cero carga (E_{pzc}). La Figura 96a muestra que: $\xi = -0,747 \text{ V}_{\text{ECS}} - (\sim -0,95 \text{ V}_{\text{ECS}}) = \sim +0,203 \text{ V}_{\text{ECS}}$. Los valores de ξ para las curvas de las Figuras 96b y 96c resultaron ser de $+0,257 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y $+0,052 \text{ V}_{\text{ECS}}$, respectivamente. Estos resultados indican que la superficie de la hojalata pasivada con nitrato de cerio, utilizando 2-butoxietanol como disolvente, en solución tampón cítrico-citrato de concentración 0,1 M, pH 4,3 y a 25, 35 y 45 °C está cargada positivamente en el potencial de corrosión. Por otra parte, el momento dipolar del 2-butoxietanol es 1,6 D [159]. Por tanto, es posible concluir que el proceso de inhibición está favorecido por una atracción electrostática entre el 2-butoxietanol y la hojalata, mecanismo que corrobora el modelo de adsorción de *Frumkin*, indicado anteriormente.

La Figura 97 muestra los diagramas de *Mott-Schottky* de la hojalata pasivada con nitrato de cerio utilizando 2-butoxietanol como disolvente. El electrólito soporte utilizado fue una solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a distintas temperaturas (25, 35 y 45 °C). Para la temperatura de 25 °C (Figura 97a) se observa una conducción *tipo n* hasta un potencial de $\sim -0,95 \text{ V}_{\text{ECS}}$, cambiando en este potencial a *tipo p*. La Tabla XXI resume los resultados obtenidos. El modelo propuesto en la Figura 85a podría explicar la estructura de bandas de la hojalata pasivada con nitrato de cerio utilizando 2-butoxietanol como disolvente; ahora la capa interna estaría formada por óxido de cerio(IV) (CeO_2), *tipo n*, y la capa externa sería de óxido de cerio(III) (Ce_2O_3), *tipo p*.

Tabla XXI. Parámetros de las propiedades semiconductoras obtenidos de la Figura 97.

Conducción	Temperatura, °C	E_{fb} , V_{ECS}	Pendiente	N_d , cm^{-3}
Tipo n	25	-1,328	0,103	$1,11 \times 10^{20}$
Tipo p	25	-0,416	-0,071	$8,15 \times 10^{19}$
Tipo n	35	-1,26	0,127	$3,52 \times 10^{19}$
Tipo p	35	-0,70	-0,126	$3,83 \times 10^{20}$
Tipo n	45	-0,285	0,022	$6,20 \times 10^{19}$
Tipo p	45	-0,387	-0,138	$4,48 \times 10^{19}$

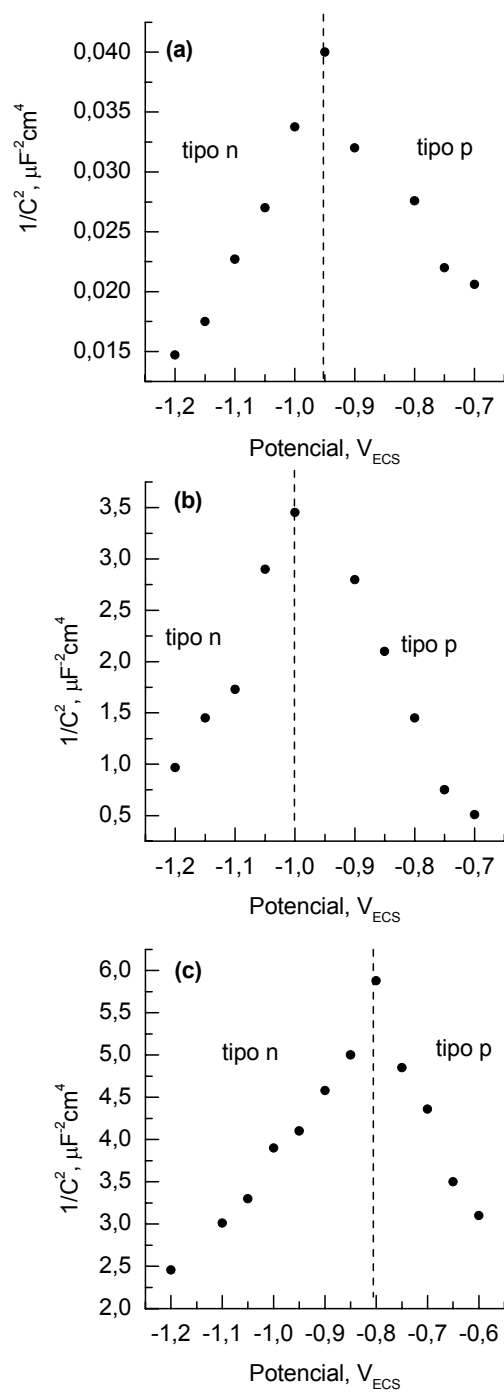


Figura 97. Diagramas de *Mott-Schottky* de la hojalata pasivada con $Ce(NO_3)_3$ y 2-butoxietanol en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M y pH 4,3, (a) 25 °C, (b) 35 °C y (c) 45 °C de temperatura.

5.9.3 MEDIDAS DE XPS

La Figura 76 muestra los espectros XPS de alta resolución del C 1s de una muestra original y después de 60 y 360 segundos de decapado con iones argón de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol como disolvente. La presencia de carbonatos (CO_3^{2-}) también es evidente en el espectro del O 1s (Figura 77a) y disminuye a medida que aumenta el tiempo de decapado.

La Figura 77 muestra los espectros XPS de alta resolución del O 1s de una muestra original y después de 60 y 360 segundos de decapado con iones argón de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol como disolvente. Se observa que cuando se decapa con iones argón la contribución del agua y los hidróxidos disminuye, mientras que la de los óxidos aumenta.

La Figura 78 muestra los espectros XPS de alta resolución del Sn 3d_{5/2} de una muestra original y después de 60 y 360 segundos de decapado con iones argón de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol como disolvente. En el espectro original la cantidad de estaño en forma de óxido (SnO_x) y en forma metálica (Sn^0) es menor que cuando la probeta se sometió al proceso de decapado. Este resultado se interpreta como que la capa de pasivado formada utilizando $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol como disolvente es más gruesa que la formada utilizando $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y agua destilada y las convencionales sales de cromo.

La Figura 79 muestra los espectros XPS de alta resolución del Ce 3d de una muestra original y después de 60 y 360 segundos de decapado con iones argón de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol como disolvente. Se observa que en la muestra original sólo está el cerio(III) y que cuando se hace el decapado con iones argón aparece el cerio(IV), el cual se atribuye a la aparición del satélite. Estos resultados indican que la capa superficial más externa está formada por óxidos e hidróxidos de cerio(III).

La Figura 98 muestra la concentración atómica de los elementos carbono, oxígeno, estaño y cerio frente al tiempo de decapado con iones argón de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ utilizando 2-butoxi-etanol como disolvente. La concentración de cada elemento se determinó mediante la Ecuación (22).

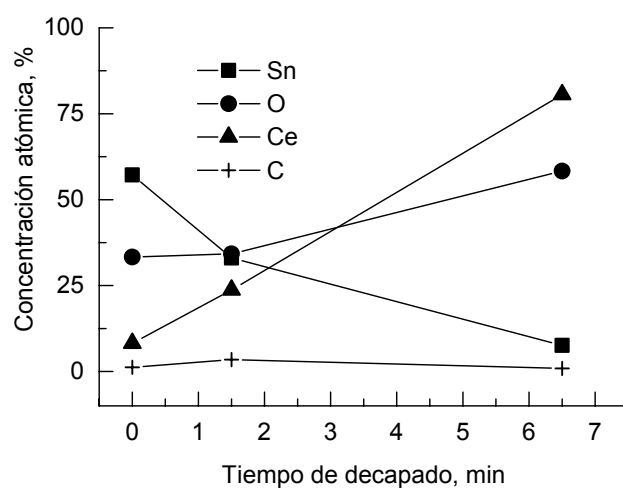


Figura 98. Perfil de profundidad de los elementos carbono, oxígeno, estaño y cerio de la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxi-etanol.

6 CONCLUSIONES

6 CONCLUSIONES

(1) El contenido de cromo en la capa pasiva de la hojalata utilizada en la fabricación de envases de dos piezas (hojalata A) resultó ser de $5,5 \text{ mg/m}^2$ de cromo total (CrT), $1,27 \text{ mg/m}^2$ de cromo metálico (CrM), y $4,23 \text{ mg/m}^2$ de óxido de cromo (CrO_x). En la hojalata utilizada en la fabricación de envases de tres piezas (hojalata B) solo fue posible determinar el contenido de cromo total (CrT), que resultó ser de $1,70 \text{ mg/m}^2$. Se obtuvieron resultados similares con los tres métodos experimentales utilizados, coulombimetría, colorimetría y espectrofotometría de absorción atómica (AAS).

(2) La velocidad de corrosión determinada gravimétricamente de la hojalata A es de $32 \text{ mg/dm}^2 \text{ día}$ (mdd) para 72 horas de ensayo. Se debería indicar que no tiene interés alargar el ensayo debido a que, en ocasiones, se produce desestañado de la hojalata. La hojalata sin pasivar presentó una velocidad de corrosión de 39 mdd y la hojalata pasivada con solución de nitrato de cerio, utilizando agua destilada como disolvente, densidad de corriente 1 mA/cm^2 , temperatura 25°C y tiempo de pasivado 30 segundos, resultó ser de 35 mdd.

(3) Las curvas de polarización muestran un comportamiento similar en todas las hojalatas estudiadas. Se observa un comportamiento de *Tafel* en la rama anódica, seguido de la formación de un pico atribuible a la formación de óxido o hidróxido de estaño(II). A potenciales más anódicos, se pasiva el material y se forman óxidos o hidróxidos de estaño(IV). En la hojalata pasivada con nitrato de cerio se definen dos picos en la curva de reducción, uno atribuible a la reducción de cerio(IV) a cerio(III) y otro a la reducción de cerio(III) a cerio metálico. En todas las hojalatas estudiadas los potenciales en circuito abierto son similares.

(4) Los diagramas de impedancia muestran cuatro tipos de comportamientos: (a) un semicírculo capacitivo aplanado. Este primer tipo de diagramas se ha modelado con un circuito equivalente que contiene un CPE_1 y una resistencia (R_1) en paralelo. (b) Se define un semicírculo aplanado a elevadas frecuencias seguido de un proceso de

difusión a bajas frecuencias. Este segundo tipo de diagramas se ha modelado añadiendo un segundo CPE_2 en el circuito anterior, en serie con R_1 . (c) Se define un semicírculo aplanado a elevadas frecuencias y un segundo semicírculo inductivo aplanado definido en el cuarto cuadrante. Este tercer tipo de diagramas se ha modelado utilizando un segundo subcircuito en paralelo CPE_2-R_2 que está en serie con R_1 del circuito indicado en el tipo de diagramas definido como (a). (d) Finalmente, se define un semicírculo aplanado a elevadas frecuencias, seguido de un segundo semicírculo a frecuencias intermedias, también aplanado y ambos capacitivos, y a bajas frecuencias se define un tercer semicírculo inductivo (en el cuarto cuadrante) aplanado. Este tipo de diagramas se ha modelado mediante un subcircuito en paralelo CPE_3-R_3 que está en serie con el subcircuito CPE_2-R_2 indicado en el tipo de diagramas definido como (c). La hojalata sin pasivar, la hojalata A y la hojalata pasivada con $Ce(NO_3)_3$ utilizando 2-butoxietanol presentan los cuatro tipos de diagramas (a)-(d). La hojalata B sólo presenta diagramas tipo (c). La hojalata pasivada con $Ce(NO_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente, 25 °C y tiempo 30 segundos presenta tres tipos de diagramas (a)-(c). La hojalata pasivada con $Ce(NO_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente, 25 °C y tiempo 30 segundos y barnizada presenta sólo el tipo de diagramas definido como (c). La hojalata pasivada con $Ce(NO_3)_3$ utilizando agua destilada como disolvente, 50 °C y tiempo 10 segundos presenta sólo el tipo de diagramas (b).

(5) Todos los diagramas de impedancia obtenidos con las diferentes hojalatas con y sin barnizar satisfacen las relaciones de *Kramers-Kronig*, lo que indica que los sistemas electroquímicos hojalata/cítrico-citrato y hojalata barnizada/cítrico-citrato son estables y que los circuitos eléctricos equivalentes propuestos se pueden utilizar para modelar los mencionados sistemas electroquímicos.

(6) En los resultados de SEM se observa una estructura estratificada. La hojalata A, con mayor contenido en cromo, presenta una capa más uniforme que la hojalata B. Los resultados de EDX presentan una información similar para la hojalata sin pasivar y para las hojalatas A y B: se detectan las señales de estaño y hierro. En la hojalata pasivada con nitrato de cerio los resultados de SEM muestran una morfología estriada. Los resultados de EDX presentan una información similar en la hojalata sin pasivar y en la pasivada con nitrato de cerio. Se detectan las señales del estaño y del hierro en la

hojalata sin pasivar; y del estaño, hierro y cerio en la hojalata pasivada con nitrato de cerio.

(7) Los resultados de XPS muestran que en todos los materiales ensayados, en la superficie están presentes los óxidos metálicos, los hidróxidos y el agua adsorbida. El cromo está en forma de óxido Cr_2O_3 e hidróxido $\text{Cr}(\text{OH})_3$. En ningún caso se observa el cromo hexavalente, cromo(VI), en los espectros de XPS de la capa pasiva. Este resultado es de gran interés práctico ya que se acepta que el cromo(VI) es el más nocivo desde el punto de vista de la salud. El estaño está en forma de óxido SnO_x (SnO y/o SnO_2) y el cerio en forma de CeO_2 , $\text{Ce}(\text{OH})_4$ y $\text{Ce}(\text{OH})_3$. El perfil de profundidad utilizando 30 y 60 segundos de bombardeo con iones argón muestra una estructura estratificada de la hojalata sin pasivar y de la hojalata pasivada con nitrato de cerio, con los hidróxidos localizados externamente y los óxidos internamente. En la hojalata sin pasivar después de 60 segundos de decapado con iones argón el componente principal es el estaño metálico. En la hojalata pasivada con nitrato de cerio después de 60, 90 y 360 segundos de “sputtering” el componente principal son los óxidos de cerio(III) y cerio(IV).

(8) El estudio de la variación de la capacidad frente al potencial $[(1/C^2)$ frente al potencial externo aplicado], muestra que se puede utilizar el modelo de *Mott-Schottky* para estudiar la naturaleza, tipo de semiconductor, de los óxidos formados sobre las diferentes hojalatas ensayadas. La hojalata sin pasivar, la hojalata A y la hojalata pasivada con nitrato de cerio utilizando 2-butoxietanol como disolvente, se comportan como un semiconductor *tipo n* a potenciales negativos y un semiconductor *tipo p* a potenciales más anódicos; la unión heterogénea *tipo n-p* se observa a $\sim -0,75 \text{ V}_{\text{ECS}}$ para la hojalata sin pasivar, en el intervalo $-0,9 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y $-0,7 \text{ V}_{\text{ECS}}$ para la hojalata A, dependiendo del valor del pH ensayado, y a $-1,0 \text{ V}_{\text{ECS}}$ y $-0,8 \text{ V}_{\text{ECS}}$ para la hojalata pasivada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y 2-butoxietanol como disolvente. Estos resultados permiten tener un tipo de semiconducción mediante tratamientos electroquímicos. Por el contrario, la hojalata pasivada con nitrato de cerio y agua destilada como disolvente no presenta la estructura dúplex (*tipo n-p*), sino que sólo se observa conducción *tipo n*, en el mismo intervalo de potencial ensayado. La densidad de agentes dopantes (N_d) para la hojalata sin pasivar es $5,71 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ y para la hojalata pasivada con nitrato de cerio

utilizando agua destilada como disolvente es $1,38 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Estos resultados son del mismo orden que los de los óxidos con propiedades semiconductoras.

(9) Al sustituir el agua destilada por el 2-butoxietanol como disolvente en el tratamiento de pasivación de la hojalata con nitrato de cerio, la resistencia a la corrosión aumenta un orden de magnitud y desaparecen las ampollas formadas al barnizarla. El 2-butoxietanol actúa como un inhibidor de la corrosión de la hojalata que actúa según el modelo de adsorción de *Frumkin*, en el que se producen fuerzas laterales de repulsión entre las moléculas de inhibidor en el proceso de adsorción

(10) Finalmente, la hojalata pasivada con nitrato de cerio, utilizando agua destilada como disolvente, y barnizada con una resina epoxifenólica muestra un comportamiento capacitivo, el diagrama de impedancia consta de dos semicírculos aplanados que se solapan. El sistema hojalata/nitrato de cerio/barniz/solución tampón cítrico-citrato muestra buen comportamiento frente a la corrosión. El poder protector del barniz es elevado, $18 \times 10^{-9} \text{ F/cm}^2$, y el proceso de corrosión a través de los poros y defectos del barniz está impedido, $8 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$.

7 BIBLIOGRAFÍA

7 BIBLIOGRAFÍA

1. R.F. Ellis, "Rigid metal containers", en: *Fundamentals of Food Technology*, J.M. Jackson, B.M. Shinn, (Eds.), Avi Publishing Comp. Inc., Westport, Connecticut, USA, (1979).
2. R. Catalá, "Envases para alimentos", en: *Química Agrícola III. Alimentos*, Alhambra, Madrid, (1979).
3. R. Massini, "La corrosione della banda stagnata da parte di conserve alimentari II. Interpretazione elettrochimica dei processi di corrosione in mezzi acidi destagnati, privi di depolarizzanti", *Ind. Conservere*, **49** (1974) 81-93.
4. O. Maercks, "Can corrosion and its measurements", *Aerosol Report*, **13** (1974) 90-104.
5. R. Catalá, J.M. Cabañes, "Aplicación de técnicas electroquímicas para el estudio de los problemas de corrosión de los envases de hojalata", *Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.*, **21** (1981) 341-352.
6. R. Catalá, "Métodos de evaluación y control de calidad de los envases de hojalata para alimentos I. Hojalata", pp. 3-15, *Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (CSIC)*, Valencia, (1976).
7. R.R. Hartwell, "Certain aspects of internal corrosion in tinsplate container", *Adv. Fd. Res.*, **3** (1951) 327-342.
8. S.J. Hotchner, J. Poole, "Recent results on the problems of can corrosion", pp. 151-171, en: *Proc. 5º Congreso Internacional de la Conserva*, Viena, (1967).
9. H. Kolb, "Über die korrosions beschleunigende wirkung von nitrat und nitrit in weibblenchdosen", *Verpackungs Rundschau. Tech. Wiss. Beilage*, **25** (1974) 41-47.
10. M. Mahadeviah, R.V. Gowramma, W.E. Eipeson, L.W.L. Sartry, "Corrosion of tinsplate in citrus juices", *J. Fd. Technol.*, **12** (1976) 273-282.

11. R. Catalá, "Métodos de evaluación y control de calidad de los envases de hojalata para alimentos. II Hojalata barnizada", Publicación N° 71, Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (CSIC), Valencia, (1977).
12. R. Catalá, J.M. Cabañes, R.M. Soler, "Reducción de la disolución de estaño en conservas vegetales. I. Estudio electroquímico", *Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.*, **21** (1981) 543-553.
13. J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, en: *Electroquímica Moderna*, pp. 661-718, Vol 2, Reverté, Barcelona, (1980).
14. J.A. González, J. Fullea, "Métodos electroquímicos de estudio de la corrosión I. Determinación cuantitativa de la velocidad de corrosión", *Corros. Prot.*, **5** (1974) 273-289.
15. J.A. González, "Aplicación de la teoría: Fenómenos de pasivación y evaluación de aleaciones a partir de sus curvas de polarización", pp. 71-100, en: *Control de la Corrosión. Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*, (CSIC), Madrid, (1989).
16. R.H. Hausler, "Practical experiences with linear polarization measurements", *Corrosion*, **33** (1977) 117-128.
17. T.J. Butler, P.R. Carter, "A polarization method for determining the corrosion rate of tinplate", *Electrochem. Technol.*, **1** (1963) 22-27.
18. G. Bombara, N. Azzerri, G. Baudo, "Electrochemical evaluation of the corrosion behaviour of tinplate", *Corros. Sci.*, **10** (1970) 847-856.
19. J.C. Sherlock, S.C. Britton, "Promotion by nitrates of the dissolution of tin by acids and its inhibition", *Brit. Corros. J.*, **8** (1973) 210-215.
20. R. Catalá, L. Durán, "Evaluación de la resistencia a la corrosión de la hojalata para el envasado de zumos de frutas II. Ensayos de polarización", *Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.*, **15** (1975) 383-392.

21. R. Catalá, L. Durán, “Aplicación de la técnica de polarización en la evaluación de la resistencia a la corrosión de la hojalata para el envasado de hortalizas”, *Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment.*, **16** (1976) 493-502.
22. M. Mahadeviah, W.E. Eipeson, K. Balakrsknan, L.W.L. Sartry, “Application of polarisation technique for studying the corrosion behaviour of tinplate with some fruit products”, *J. Fd. Technol.*, **11** (1975) 234-237.
23. R. Massini, “An electrochemical test for measuring tinplate corrosion rate in aqueous food media”, en: *1st International Tinplate Conference*, ITRI, Londres, (1976).
24. M. Tusurumaru, A. Nunokawa, Y. Sozuki, “Evaluation of iron exposure on the tinplate can and its corrosion performance”, en: *2nd International Tinplate Conference*, ITRI, Londres, (1980).
25. J.L. Polo, “Modelado de diagramas de impedancia en procesos de corrosión”, Tesis Doctoral, Universidad Pontificia Comillas de Madrid, Madrid, (1999).
26. P. Pinilla, “Corrosión del cobre en medio ácido y su inhibición mediante compuestos cíclicos nitrogenados”, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, (2002).
27. R. Catalá, J.M. Cabañes, J.M. Bastidas, “An impedance study on the corrosion properties of lacquered tinplate cans in contact with tuna and mussels in pickled sauce”, *Corros. Sci.*, **40** (1998) 1455-1467.
28. E. Otero, en: *Corrosión y Degradación de Materiales*, pp. 85-95, Síntesis, Madrid, (1997).
29. D.D. Macdonald, “On the formation of voids in anodic films on aluminum”, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1993) L27-L30.
30. N. Fin, H. Dodiuk, A.E. Yaniv, L. Drori, “Oxide treatments of Al 2024 for adhesive bonding-surface characterization”, *Appl. Surf. Sci.*, **38** (1987) 11-33.

31. K.D. Maji, I. Singh, "Studies on the effect of sulphide ions on the inhibition efficiency of chromate on mild steel using ratio-ion trace technique", *Anti-Corros. Method. M.*, **29** (1982) 8-24.
32. E. McCafferty, "Inhibition of the crevice corrosion of iron in chloride solutions by chromate", *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 385-393.
33. E. McCafferty, "Thermodynamic aspects of the crevice corrosion of iron in chromate/chloride solutions", *Corros. Sci.*, **29** (1989) 391-398.
34. N. Hackerman, E.S. Snively, en: *Corrosion Basics*, pp. 136-145, NACE, Houston, (1984).
35. W.J. Wittke, "The new age in pretreatment", *Metal Finish.*, **87** (1989) 24-37.
36. D. Brasher, A. Kingsbury, "The study of the passivity of metals inhibitor solutions, using radioactive traces", *Trans. Faraday Soc.*, **54** (1958) 1214-1222.
37. J.B. Lumsden, Z. Szklarska-Smialowska, "The properties of films formed on iron exposed to inhibitive solutions", *Corrosion*, **34** (1978) 169-176.
38. Directiva Comunitaria 53/2000, Emisión de cromatos.
39. D.J. McCoy, en: *Proc. 2nd AESF/EPA Chromium Colloquium*, Miami, Florida, (1990).
40. ATSDR/TP-88/10 Report, "Toxicological profile for chromium", *Agency for Toxic Substances*, U.S. Public Health Service.
41. B.R.W. Hinton, "Corrosion prevention and chromates, the end of an era", *Metal Finish.*, **89** (1991) 55-61.
42. B.R.W. Hinton, D.R. Arnott, N.E. Ryan, "Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminium", *Mater. Forum*, **9** (1986) 162-173.
43. T. Murata, "Corrosion science and technology as industrial ecology", pp. 1-5, en: *Proc. 13th International Corros. Congress*, Melbourne, Australia, (1996).

44. J. Holmes, "Hazardous waste compliance is (almost) easy", *Metal. Finish.*, **87** (1989) 55-61.
45. I.S. Rees, "New passivation treatments for tinplate", en: *6th Int. Tinplate Conf.*, ITRI, pp. 291-296, Londres, (1997).
46. F.L. Rooy, "Properties and selection: Non ferrous alloys and special purpose materials", pp. 4-14, en: *ASM Handbook*, Vol. 2, ASM International, Ohio, (1990).
47. W. Hufnagel, en: *Manual del Aluminio*, pp. 732-764, 2ª edición, Reverté, Barcelona, (1992).
48. S.M. Cohen, "Review: Replacements of chromium pretreatments on aluminum", *Corrosion*, **51** (1995) 71-78.
49. M. Bethencourt, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, M.A. Rodríguez-Chacón, "Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys. A review", *Corros. Sci.*, **40** (1998) 1803-1819.
50. NRCC, "Effects of chromium in the Canadian environment", *National Research Council of Canada*, Associate Committee on Scientific Criteria for Environment Quality, Pub. No. 15017, Ottawa, (1994).
51. K.M. Jop, F. Rodgers, K.I. Dickson, "Use of hexavalent chromium as a reference toxicant in aquatic toxicity test", pp. 390-459, en: *American Society for Testing and Materials*, *ASTM STP-921*, Philadelphia, (1986).
52. R. Garton, "Biological effects of cooling tower blowdown", pp. 83-91, NERC, Corvallis, Oregon, (1987).
53. G. Mance, "Technical Report 268-M", pp. 59-78, *Water Research Centre*, Stevenage, Inglaterra, (1984).
54. G.F. Nordberg, en: *Effects and Dose-response Relationships of Toxic Metals*, pp. 211-234, Elsevier, Amsterdam, (1976).

55. V. Valkovic, en: *Trace Elements Analysis*, pp. 89-101, Taylor and Francis, Londres, (1975).
56. J.M. Wood, en: *Biochemical and Perspectives in Marine Biology*, pp. 407-438, E. Malis, J.R. Sargent (Eds.), Academic Press, Londres, (1976).
57. "Case studies in environmental medicine: Chromium toxicity", *Agency for Toxic Substances*, U.S. Public Health Services, Report No. ATSDR/TP 88117, Atlanta, (1989).
58. N.I. Sax, en: *Dangerous properties of industrial materials*, pp. 67-75, 5ª Edición, Van Nostrand Reinhold, Nueva York, (1980).
59. R.R. Wiggle, "The effectiveness of automotive engine coolant inhibitors for aluminum", *Mater. Performance*, **20** (1981) 13-24.
60. M.A. Hewing, V.C.R. McLoughlin, *RAE Technical Report No. 80071*, Londres, (1980).
61. E.A. Lizlovs, "Molybdates as corrosion inhibitors in the presence of chlorides", *Corrosion*, **32** (1979) 263-285.
62. S.M. Powell, H.N. McMurray, D.A. Worsley, "Use of the scanning reference electrode technique for the evaluation of environmentally friendly nonchromate corrosion inhibitors", *Corrosion*, **55** (1999) 1040-1051.
63. G.D. Wilcox, D.R. Gabe, M.E. Warwick, "The development of passivation coatings by cathodic reduction in sodium molybdates solutions", *Corros. Sci.*, **28** (1988) 577-592.
64. A.K.H. Bairamov, S.Ch. Verdiev, "Oxidising type inhibitors for protection of aluminium and steel surfaces in sodium chloride solutions", *Brit. Corros. J.*, **27** (1992) 128-143.
65. X.H. Pebere, N. Dabosi, F. Palaprat, "Caracterisation electrochimique d'une protection anticorrosion", *Galvallo-Organo*, **659** (1995) 760-768.

66. I. Suzuki, en: *Corrosion-Resistant Coating Technology*, pp. 56-64, Marcel Dekker, Nueva York, (1989).
67. E.P. Plueddeman, en: *Treatise on Coatings*, Vol. 1, pp. 381-420 y 363-411, R.R. Meyers, J.S. Long, (Eds.), Marcel Dekker, Nueva York, (1972).
68. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, en: *Chemistry of the Elements*, pp. 1437-1462, Pergamon Press, Oxford, Inglaterra, (1984).
69. B.T. Kilbourn, "A lanthanide lantanology, Molycoeo, Part I", pp. 36-44, Inc. White Plains, Nueva York, (1993).
70. A.E. Hughes, J.D. Gorman, P.J.K. Paterson, "The characterisation of Ce-Mo-based conversion coatings on Al-alloys: part I", *Corros. Sci.*, **38** (1996) 1957-1976.
71. B.R.W. Hinton, N.E. Ryan, D.R. Arnott, "Cerium oxide coatings for corrosion protection of aluminium alloys", *Mater. Australas.*, **19** (1987) 18-20.
72. A.J. Davenport, H.S. Isaacs, M.W. Kending, "XANES investigation of the role of cerium compounds as corrosion inhibitors for aluminium", *Corros. Sci.*, **32** (1991) 653-663.
73. A.E. Hughes, R.J. Taylor, B.R.W. Hinton, L. Wilson, "XPS and SEM characterization of hydrated cerium oxide conversion coatings", *Surf. Interface Anal.*, **23** (1995) 540-550.
74. J.D. Gorman, S.T. Johnson, P.N. Johnston, P.J.K. Paterson, A.E. Hughes, "The characterisation of Ce-Mo-based conversion coatings on Al-alloys: Part II", *Corros. Sci.*, **38** (1996) 1977-1990.
75. D.R. Arnott, N.E. Ryan, B.R.W. Hinton, B.A. Sexton, A.E. Hughes, "Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminium alloy", *Appl. Surf. Sci.*, **22/23** (1985) 236-251.

76. D.R. Arnott, B.R.W. Hinton, N.E. Ryan, "Cationic-film-forming inhibitors for the protection of the AA 7075 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride solution", *Corrosion*, **45** (1989) 12-18.
77. A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, J.M. Sánchez-Amaya, "Alternativas al cromo en la industria del acabado superficial del aluminio. Tratamientos superficiales de bajo impacto ambiental", *Rev. Metal. Madrid*, **37** (2001) 49-62.
78. S.C. Britton, "Examination of the layer produced by chromate passivation treatments of tinplate", *Brit. Corros. J.*, **10** (1975) 85-90.
79. L. Giorgi, G.M. Ingo, N. Zacchetti, "Electrochemical and XPS investigation of surface treatments on LTS and their effect on lacquer adhesion", en: *4th Int. Tinplate Conference*, ITRI, pp. 147-162, Londres, (1988).
80. Ph. Aubrun, G. Pennera, "Dosage coulometrique du chrome métallique des films de passivation du fer-blanc", *Rev. Metal. Paris*, **73** (1976) 745-752.
81. N. Azzeri, U. Cerboncini, "Aspects of tinplate passivation", en: *Proc. 3rd Inter. Tinplate Conf.*, ITRI, pp. 421-432, Londres, (1984).
82. J. Llácer, R. Catalá, "Determination of chromium in tinplate passivation films by atomic absorption spectrometry" *At. Absorpt. Newsl.*, **15** (1976) 113-115.
83. J.C. Sherlock, J.H. Hancox, S.C. Britton, "Rate of dissolution of tin from tinplate in oxygen-free citrate solutions", *Brit. Corros. J.*, **7** (1972) 222-231.
84. C.T. Kunze, A.R. Willey, "Electrolytic determination of tin and tin-iron alloy coating weights on tin plate", *J. Electrochem. Soc.*, **99** (1952) 354-359.
85. Norma ASTM G5-94 (1999), "Reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements".

86. Norma ASTM G61-86 (1998), "Test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-nickel, or cobalt-based alloys ".
87. C.L. Torres, "Utilización de los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316L en industrias que operan con cloruro sódico", Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, (1999).
88. E. Cano, "Efecto de los vapores de los ácidos acético y fórmico en la degradación y patinado del cobre", Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, (2000).
89. P.S. Sheih, J.L. Massingil, "Fundamental studies of epoxy resins for can and coil coatings. I. Adhesion to tin free steel", *J. Coating. Technol.*, **62**, nº 781 (1990) 25-30.
90. Norma ASTM D1876-1995, "Standard test method for peel resistance to adhesives (T-peel test)", Filadelfia, USA.
91. F.M. Abd El-Wahab, J.M. Abd El-Kader, H.A. El-Shayeb, A.M. Shams El-Din, "On the pitting corrosion of tin in aqueous solutions", *Corros. Sci.*, **18** (1978) 997-1009.
92. K. Ogura, "A dissolution-precipitation model for metal passivation", *Electrochim. Acta*, **25** (1980) 335-339.
93. S.S. Abd El-Rehim, A.A. El Samahi, A. El-Sayed, "Breakdown of tin passivity in aqueous sodium stannate solution", *Brit. Corros. J.*, **20** (1985) 196-200.
94. M. Pugh, L.M. Warner, D.R. Gabe, "Some passivation studies on tin electrodes in alkaline solutions", *Corros. Sci.*, **7** (1967) 807-820.
95. S.S. Abd El-Rehim, F. Taha, M.B. Saleh, S.A. Mohamed, "On the pitting corrosion of tin by sulphate anion", *Corros. Sci.*, **33** (1992) 1789-1796.

96. H. Do Duc, P. Tissot, "Anodic behaviour of tin in neutral phosphate solution", *Corros. Sci.*, **19** (1979) 179-190.
97. A.M. Shams El-Din, F.M.M. Abd El-Wahab, "On the anodic passivity of tin in alkaline solutions", *Electrochim. Acta*, **9** (1964) 883-896.
98. C.M.V.B. Almeida, T. Rabóczkay, B.F. Giannetti, "Inhibiting effect of citric acid on the pitting corrosion of tin", *J. Appl. Electrochem.*, **29** (1999) 123-128.
99. S. Kapusta, N. Hackerman, "Capacitive studies of the semiconducting properties of passive tin electrodes", *Electrochim. Acta*, **25** (1980) 949-955.
100. J.M. Bastidas, M. Saiki, S.O. Rogero, I. Costa, J.L. Polo, "An electrochemical study on the behaviour of ear piercing studs immersed in a cultural medium", *J. Appl. Electrochem.*, **32** (2002) 487-496.
101. J.M. Bastidas, J.L. Polo, C.L. Torres, E. Cano, "A study on the stability of AISI 316L stainless steel pitting corrosion through its transfer function", *Corros. Sci.*, **43** (2001) 269-281.
102. J.L. Polo, J.M. Bastidas, "Líneas de transmisión: Su utilización en la interpretación de las medidas de impedancia en los estudios de corrosión", *Rev. Metal. Madrid*, **36** (2000) 357-365.
103. C. Clerc, D. Landolt, "AC impedance study of anodic films on nickel in LiCl", *Electrochim. Acta*, **33** (1988) 859-871.
104. R.F.A. Jargelius-Pettersson, B.G. Pound, "Examination of the role of molybdenum in passivation of stainless steel using ac impedance spectroscopy", *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 1462-1469.
105. D.D. Macdonald, E. Sikora, G. Engelhardt, "Characterizing electrochemical systems in the frequency domain", *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 87-107.

106. M. Cai, S.-M. Park, "Oxidation of zinc in alkaline solutions studied by electrochemical impedance spectroscopy", *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 3895-3902.
107. G.J. Brug, A.L.G. Van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, "The analysis of electrode impedance complicated by the presence of a constant phase element", *J. Electroanal. Chem.*, **176** (1984) 275-295.
108. E. Warburg, "On the behaviour of so-called impolarisable electrodes with respect to alternating current", *Ann. Phys. Chem.*, **67** (1899) 493-499.
109. D.D. Macdonald, "Some advantages and pitfalls on electrochemical impedance spectroscopy", *Corrosion*, **46** (1990) 229-242.
110. D.D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, "Applications of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical systems I. Polarization resistance", *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 2316-2319.
111. C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, "Kramers-Kronig transformation in relation to the interface regulating device", en: *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, ASTM STP 1188, pp. 140-153, J.R. Scully, D.C. Silverman, M.W. Kending, (Eds.), Filadelfia, (1993).
112. H.A. Kramers, "Theory of dispersion in the X-ray region", *Physik. Z.*, **30** (1929) 522-523.
113. R. de L. Kronig, "On the theory of dispersion of X-ray", *J. Opt. Soc. Am.*, **12** (1926) 547-558.
114. B.A. Boukamp, "A linear Kramers-Kronig transform test for immittance data validation", *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 1885-1894.
115. M. Urquidi-Macdonald, S. Real, D.D. Macdonald, "Application of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical data II. Transformations in the complex plane", *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 2018-2024.

116. M.E. Orazen, J.M. Esteban, O.C. Moghissi, "Practical applications of the Kramers-Kronig relations", *Corrosion*, **47** (1991) 248-259.
117. J.L. Polo, C.L. Torres, J.M. Bastidas, E.M. Mora, "Copper corrosion impedance data and its validation using Kramers-Kronig equations", *Res. Trend.*, **6** (1998) 221-227.
118. U. Rammelt, G. Reinhard, "On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes", *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 1045-1049.
119. L. Nyikos, T. Pajkossy, "Diffusion to fractal surfaces", *Electrochim. Acta*, **31** (1986) 1347-1350.
120. H.M. Rosenberg, en: *The Solid State*, pp. 124-159, Oxford University Press, Oxford, Inglaterra, (1984).
121. F. Delnick, N. Hackerman, "Passive iron", *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 732-741.
122. S. Kapusta, N. Hackerman, "Photoelectrochemical studies of passivating films on tin electrodes in slightly alkaline solutions", *Electrochim. Acta*, **25** (1980) 1001-1006.
123. K.L. Hardee, A.J. Bard, "Semiconductor electrodes X. Photoelectrochemical behavior of several polycrystalline metal oxide electrodes in aqueous solutions", *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977) 215-224.
124. N. Sato, en: *Electrochemistry at Metal and Semiconductors*, pp. 119-199, Elsevier, Nueva York, (1998).
125. R.J. Candal, S.A. Bilmes, M.A. Blesa, en: *Eliminación de Contaminación por Fotocatálisis Heterogénea*, CYTED, Buenos Aires, (2001) pp. 79-101, <http://www.cnea.gov.ar/cyted/>

126. A. Di Paola, "Semiconducting properties of passive films on stainless steels", *Electrochim. Acta*, **34** (1989) 203-210.
127. D.D. Macdonald, K.M. Ismail, E. Sikora, "Characterization of the passive state on zinc", *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 3141-3149.
128. K. Azumi, T. Ohtsuka, N. Sato, "Mott-Schottky of the passive film formed on iron in neutral borate and phosphate solutions", *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 1352-1357.
129. K. Azumi, T. Ohtsuka, N. Sato, "Impedance of iron electrode passivated in borate and phosphate solutions", *Trans. J. Inst. Metal.*, **27** (1986) 382-392.
130. A.J. Bard, L.R. Faulkner, en: *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, p. 636, John Wiley, Nueva York, (1980).
131. M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, M. Walls, B. Rondot, M. da Cunha Belo, "Influence of pH on properties of oxide films formed on type 316L stainless steel, alloy 600, and alloy 690 in high-temperature aqueous environments", *Corrosion*, **59** (2003) 11-21.
132. N.E. Hakiki, M. da Cunha Belo, A.M.P. Simoes, M.G.S. Ferreira, "Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels", *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 3821-3829.
133. S.M. Wilhelm, Y. Tanizawa, C.-Y. Liu, N. Hackerman, "A photo-electrochemical investigation of semiconducting oxide films on copper", *Corros. Sci.*, **22** (1982) 791-805.
134. A. Di Paola, D. Shukla, U. Stimming, "Photoelectrochemical study of passive films on stainless steel in neutral solutions", *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 345-351.
135. Y. Xingwen, C. Chunan, Y. Zhiming, Z. Derui, Y. Zhongda, "Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminium alloy LY12", *Corros. Sci.*, **43** (2001) 1283-1294.

136. J.M. Bastidas, N. Mora, E. Cano, J.L. Polo, "Characterization of copper corrosion products originated in simulated uterine fluids and on packaged intrauterine devices", *J. Mater. Sci-Mater. M.*, **12** (2001) 391-397.
137. E. Cano, C.L. Torres, J.M. Bastidas, "An XPS study of copper corrosion originated by formic acid vapour at 40% and 80% relative humidity", *Mater. Corros.*, **52** (2001) 667-676.
138. T.L. Barr, "Studies in differential charging", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7** (1989) 1677-1683.
139. B. Lovrecek, J. Sefaja, "Semiconducting aspects of the passive layer on chromium", *Electrochim. Acta*, **17** (1972) 1151-1155.
140. J.M. Bastidas, J.M. Cabañes, R. Catalá, "Effect of passivation treatment and storing on adhesion and protective properties of lacquered tinplate cans", *J. Coating. Technol.*, **69** (1997) 67-75.
141. T.H. English, B. Jones, T. Gladman, "Surface chemistry aspects of lacquer failure on tinplate", en: *Proc 4th Inter. Tinplate Conf.*, ITRI, pp. 177-187, Londres, (1988).
142. *Handbook of Chemistry and Physics*, 71st Edn., D.R. Lide (Ed.), pp 4-56, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1990).
143. G. Kapusta, N. Hackerman, "Anodic passivation of tin in slightly alkaline solutions", *Electrochim. Acta*, **25** (1980) 1625-1639.
144. T.Y. Kim, Y.S. Jin, K.Y. Kim, "The effect of a surface oxide layer of electrolytic tin plate on the frictional properties during the ironing operation of a two-piece can-making process", *Surf. Coat. Tech.*, **99** (1998) 319-325.
145. R. Catalá, J.M. Cabañes, J.M. Bastidas, "Monitoring the corrosion of lacquered tinplate sheets using a new electrochemical double cell", *JOCCA-Surf. Coat. Int.*, **81** (1998) 37-40.

146. J.M. Bastidas, R. Catalá, J.M. Cabañes, "Evaluation of prolonged exposure of lacquered tinplate cans to a citrate buffer solution using electrochemical techniques" *Prog. Org. Coat.*, **30** (1997) 9-14.
147. M. Stern, A.L. Geary, "Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves", *J. Electrochem. Soc.*, **104** (1957) 65-63.
148. J.M. Bastidas, J.L. Polo, E. Cano, C.L. Torres, "Tributylamine as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid", *J. Mater. Sci.*, **35** (2000) 2637-2642.
149. J.M. Bastidas, J.L. Polo, E. Cano, "Substitutional inhibition mechanism of mild steel hydrochloric acid corrosion by hexylamine and dodecylamine", *J. Appl. Electrochem.*, **30** (2000) 1173-1177.
150. J.M. Bastidas, J. de Damborenea, A.J. Vázquez, "Butyl substituents in n-butylamine and their influence on mild steel corrosion inhibition in hydrochloric acid", *J. Appl. Electrochem.*, **27** (1997) 345-349.
151. J. de Damborenea, J.M. Bastidas, A.J. Vázquez, "Adsorption and inhibition properties of four primary aliphatic amines on mild steel in 2 M hydrochloric acid", *Electrochim. Acta*, **42** (1997) 455-459.
152. B.B. Damaskin, O.A. Petrii, V.V. Batrakov, en: *Adsorption of Organic Compounds on Electrodes*, p. 94, Plenum Press, Nueva York, (1971).
153. J.M. Bastidas, P. Pinilla, J.L. Polo, E. Cano, "Adsorption of benzotriazol on copper electrode surfaces in citric acid media", *Corrosion*, **58** (2002) 53-58.
154. J.M. Bastidas, P. Pinilla, E. Cano, J.L. Polo, S. Miguel, "Copper corrosion inhibition by triphenylmethane derivatives in sulphuric acid media", *Corros. Sci.*, **45** (2003) 427-449.
155. E. Cano, P. Pinilla, J.L. Polo, J.M. Bastidas, "Copper corrosion inhibition by fast green, fuchsin acid and basic compounds in citric acid solution", *Mater Corros.*, (en prensa).

156. J.L. Polo, P. Pinilla, E. Cano, J.M. Bastidas, "Adsorption of fuchsin basic on copper in citric acid", *Adsorpt. Sci. Technol.*, (en prensa).
157. H. Ma, S. Chen, S. Zhao, X. Liu, D. Li, "A study of corrosion behavior of copper in acid solutions containing cetyltrimethylammonium bromide", *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) B482-B488.
158. H. Luo, Y.C. Guan, K.N. Han, "Inhibition of mild steel corrosion by sodium oleate in acidic solutions", *Corrosion*, **54** (1998) 619-627.
159. Y.J. Kim, Y. Gao, G.S. Herman, S. Theuvhasan, W. Jones, D.E. Mc Cready and S.A. Chambers, "Preparation and characterization of model ceria thin films" *Interfacial and Processing Sciences*, Annual Report, Nueva York (1999).

ANEXO A

ANEXO A

COMPARACIÓN DE MEDIDAS DE IMPEDANCIA OBTENIDAS EXPERIMENTALMENTE Y MEDIANTE CÁLCULO UTILIZANDO LAS RELACIONES DE KRAMERS-KRONIG (KK)

Las Figuras A1-A6 muestran los datos de las transformadas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata sin pasivar en solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. Los datos transformados se refieren a las Figuras 5-7.

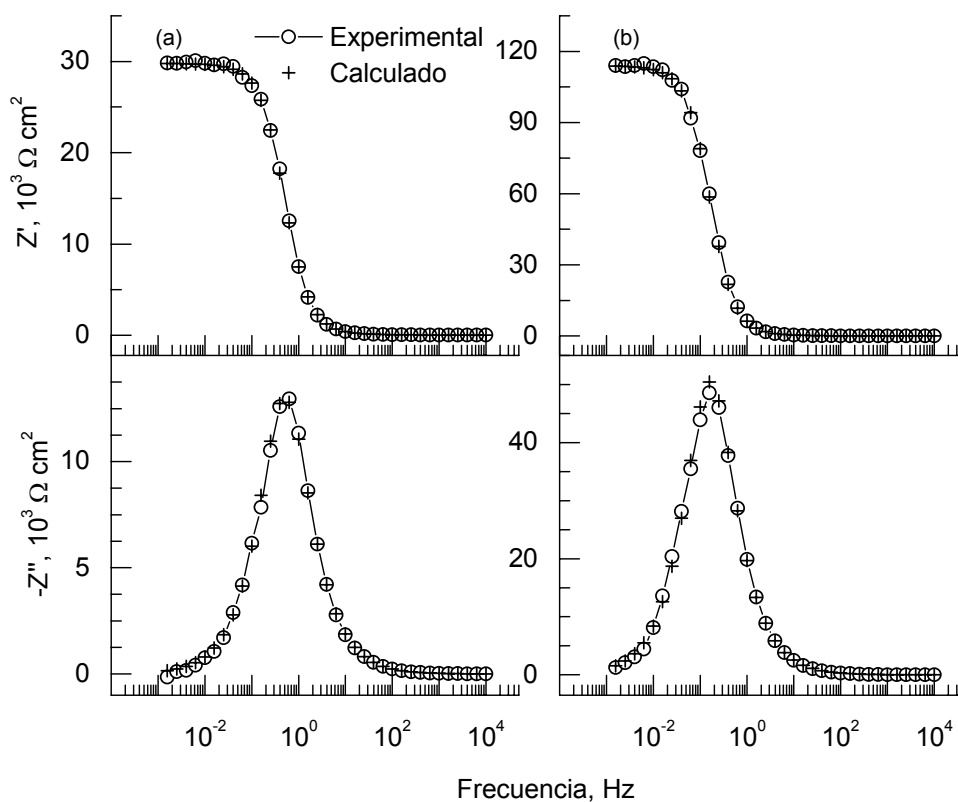


Figura A1. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata sin pasivar de las Figuras 5a y 5b.

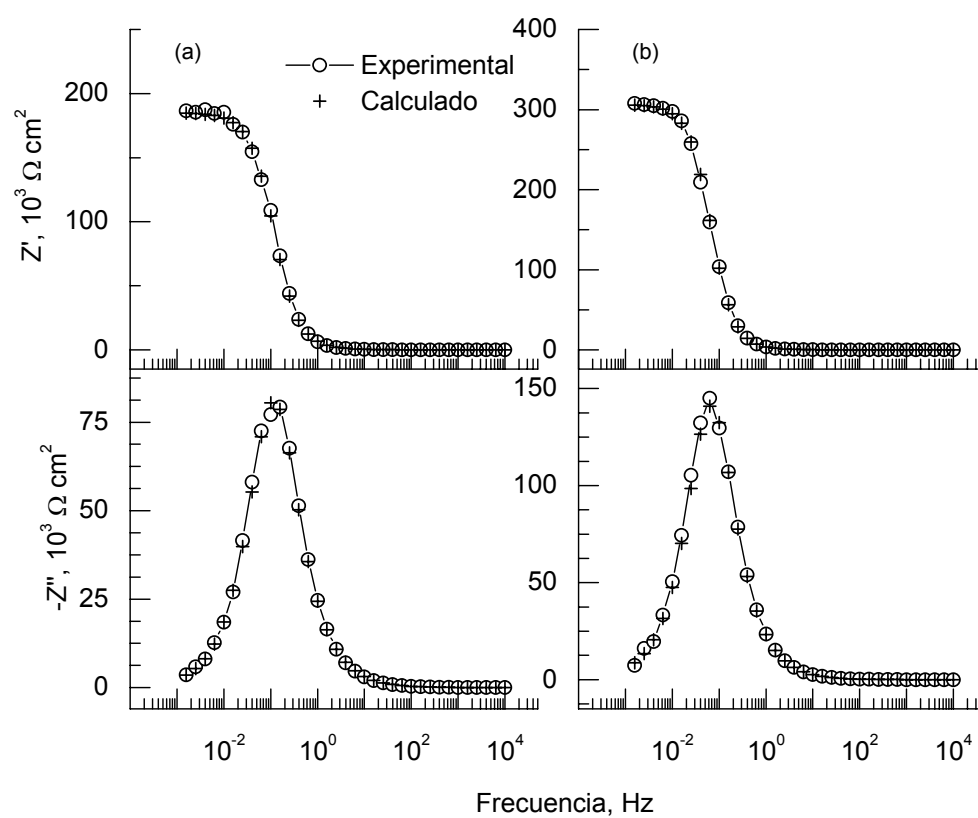


Figura A2. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata sin pasivar de las Figuras 5c y 5d.

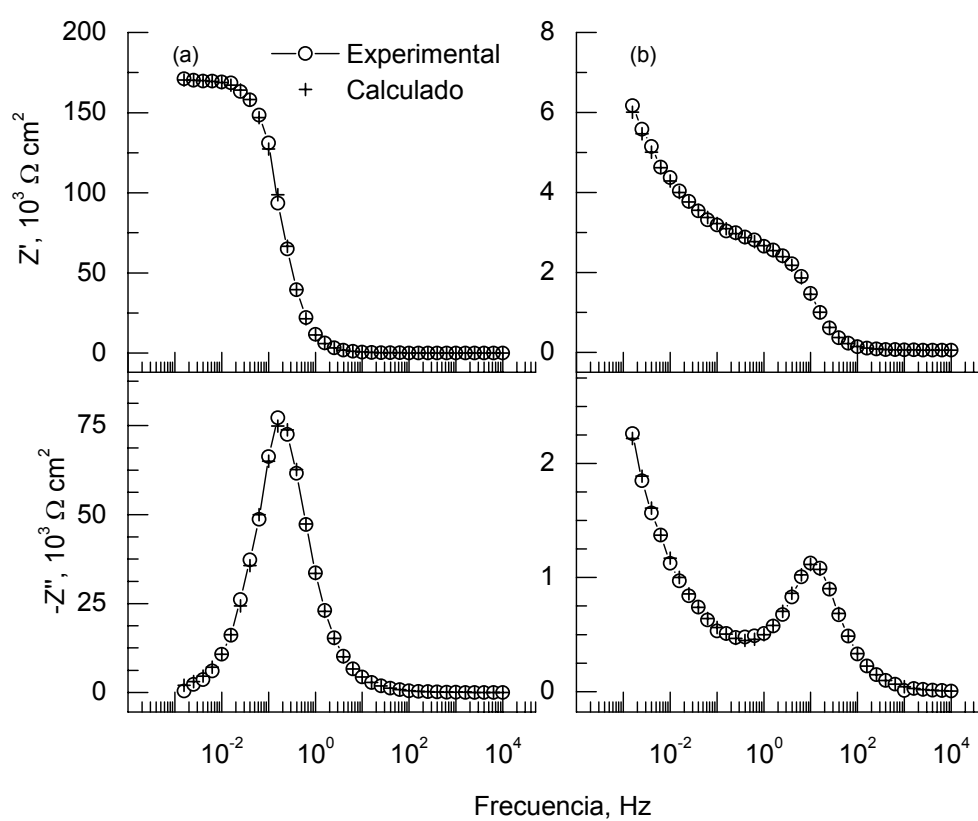


Figura A3. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata sin pasivar de las Figuras 6a y 6b.

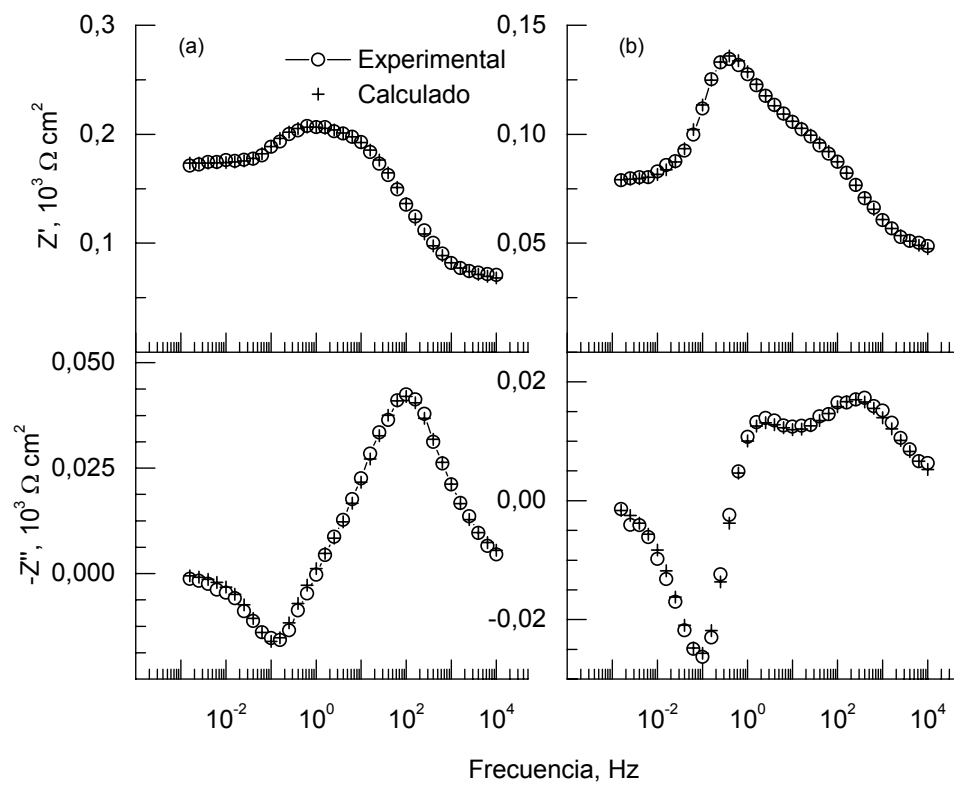


Figura A4. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata sin pasivar de las Figuras 6c y 6d.

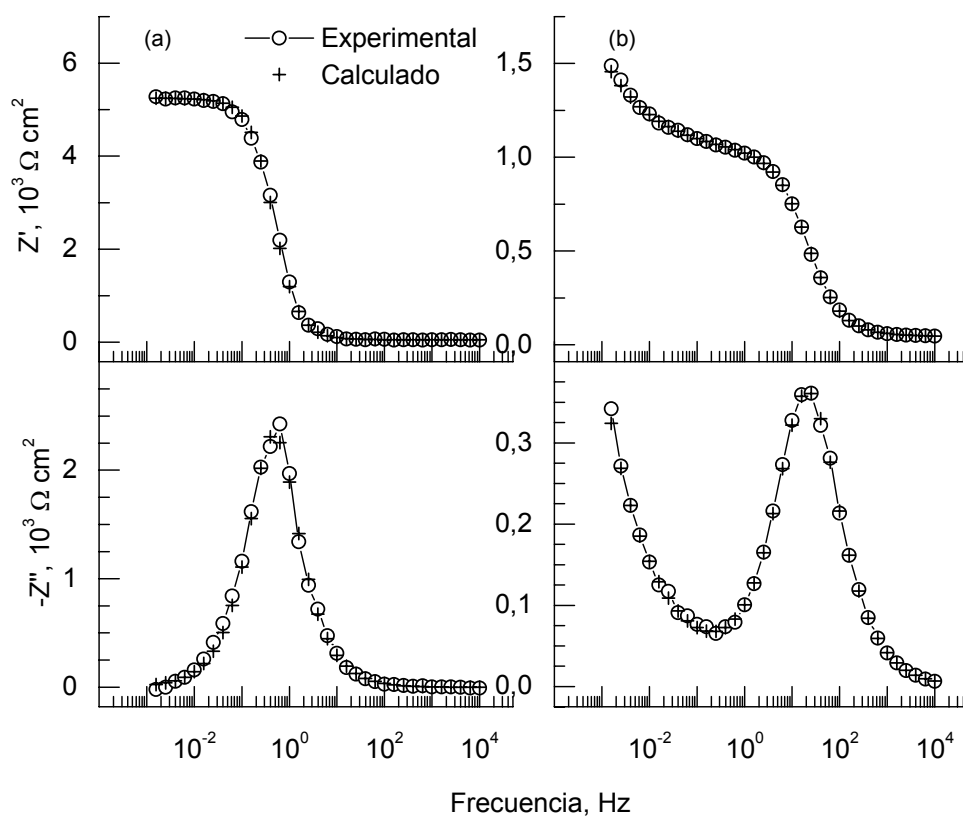


Figura A5. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata sin pasivar de las Figuras 7a y 7b.

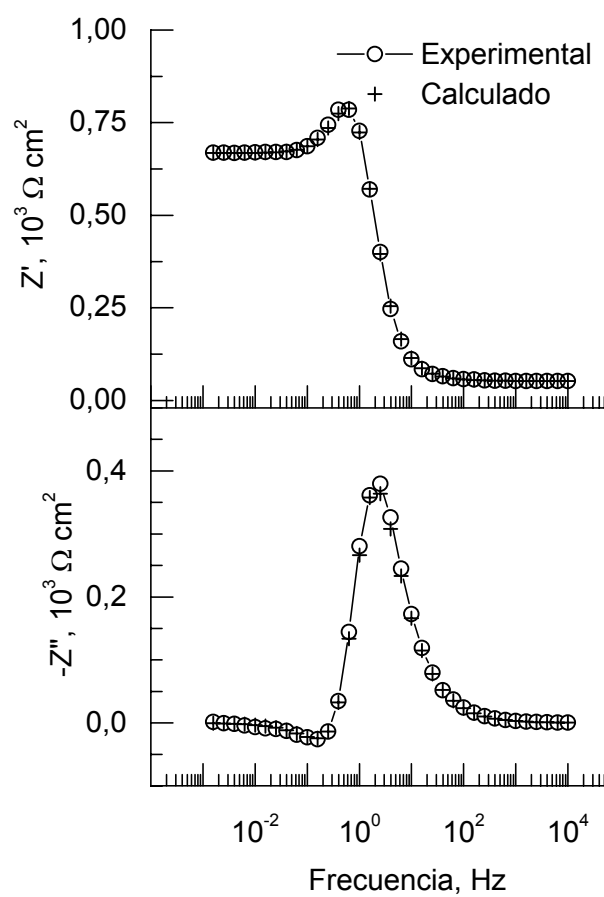


Figura A6. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata sin pasivar de la Figura 7c.

ANEXO B

ANEXO B

COMPARACIÓN DE MEDIDAS DE IMPEDANCIA OBTENIDAS EXPERIMENTALMENTE Y MEDIANTE CÁLCULO UTILIZANDO LAS RELACIONES DE KRAMERS-KRONIG (KK)

Las Figuras B1-B15 muestran los datos de las transformadas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata de dos piezas (hojalata A) en solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. Los datos transformados se refieren a las Figuras 18-26.

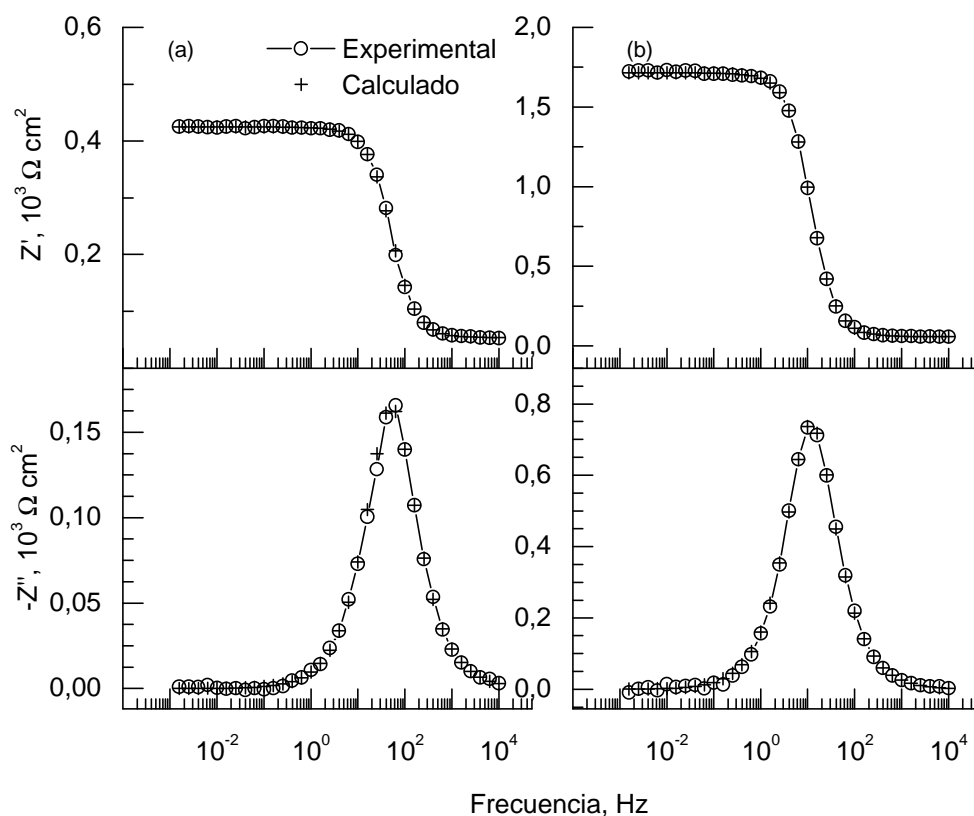


Figura B1. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata A de las Figuras 18a y 18b.

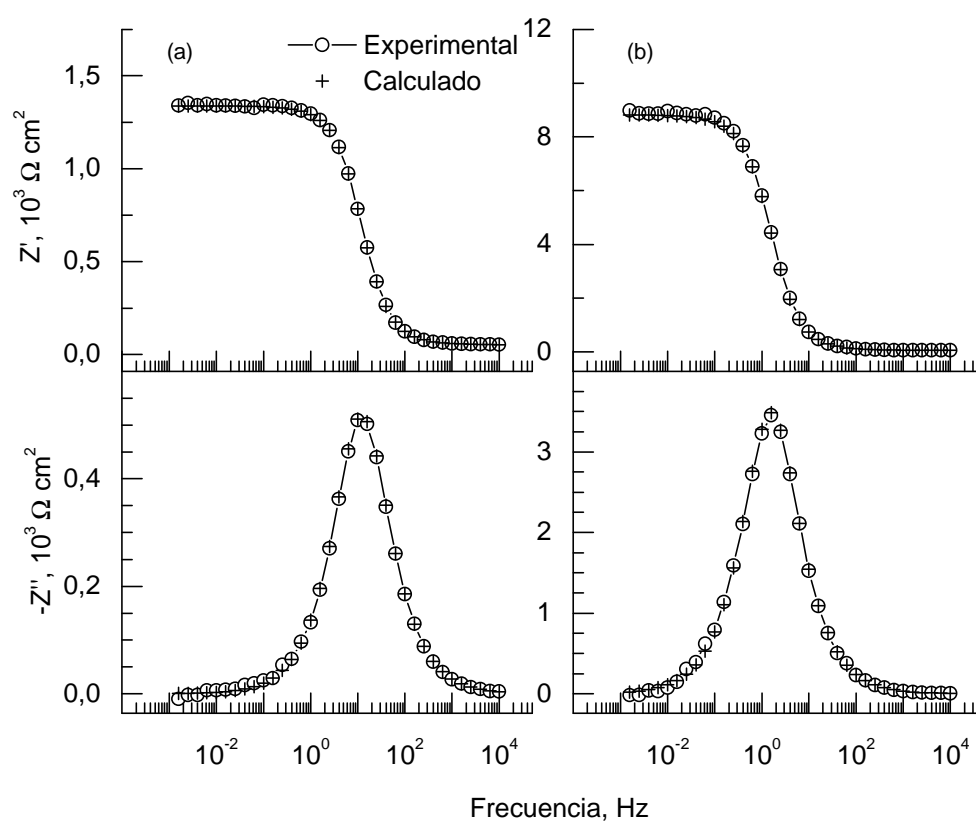


Figura B2. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata A de las Figuras 18c y 18d.

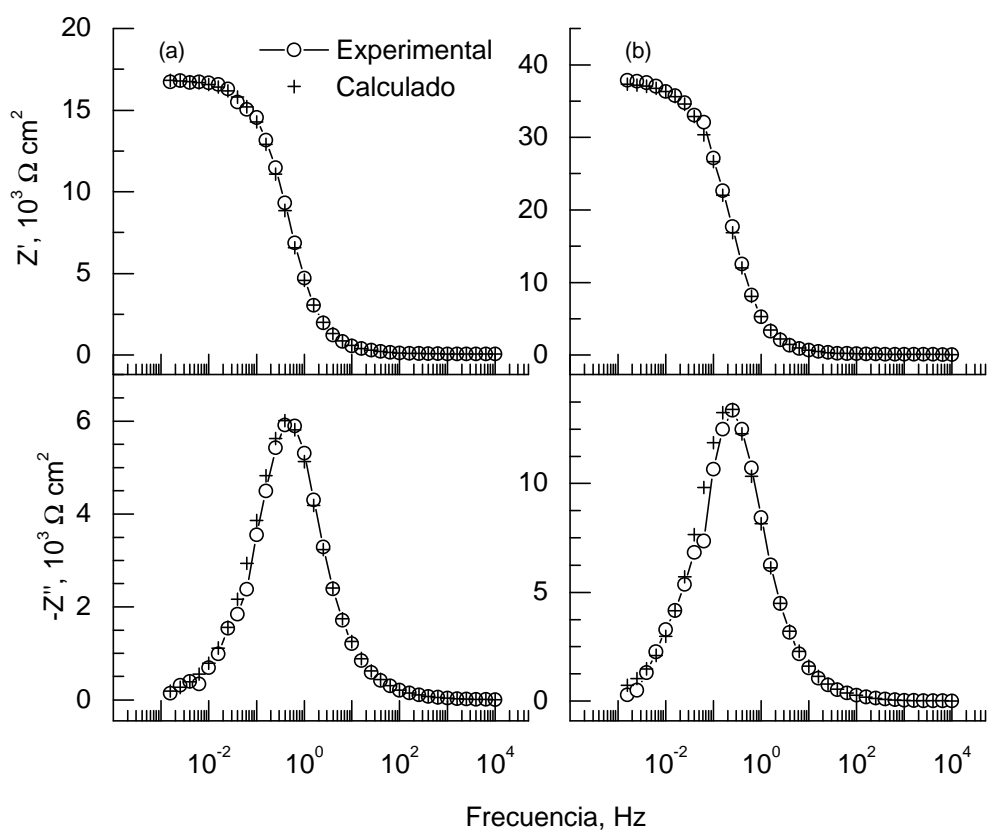


Figura B3. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata A de las Figuras 19a y 19b.

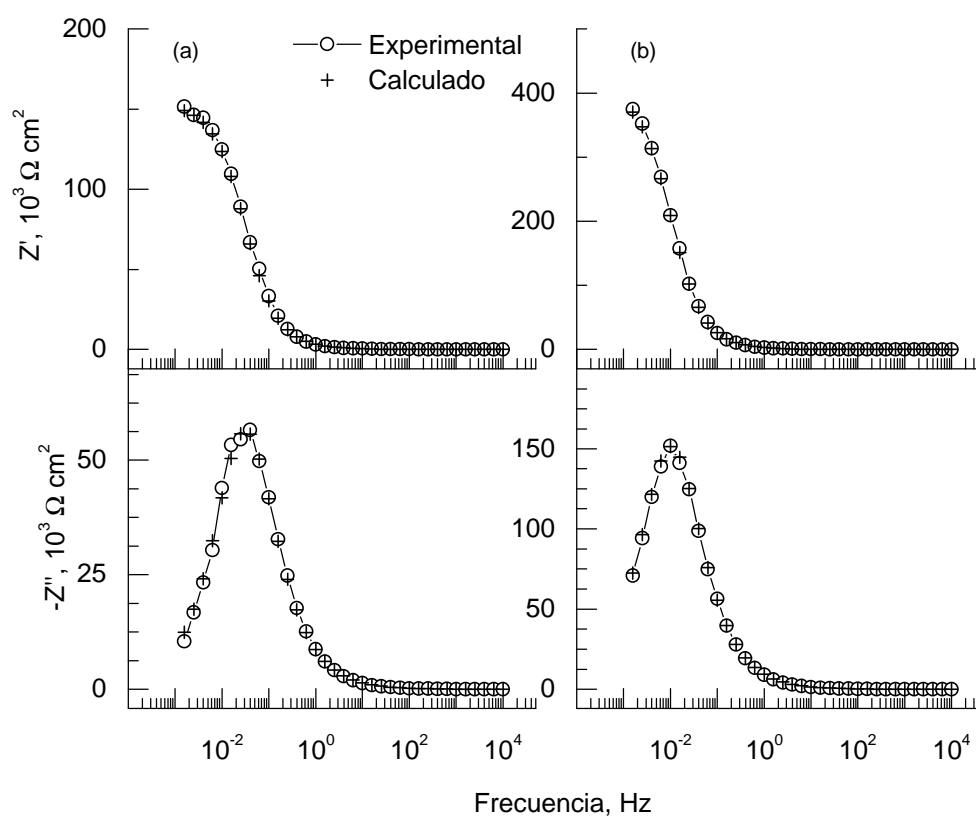


Figura B4. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata A de las Figuras 19c y 119d.

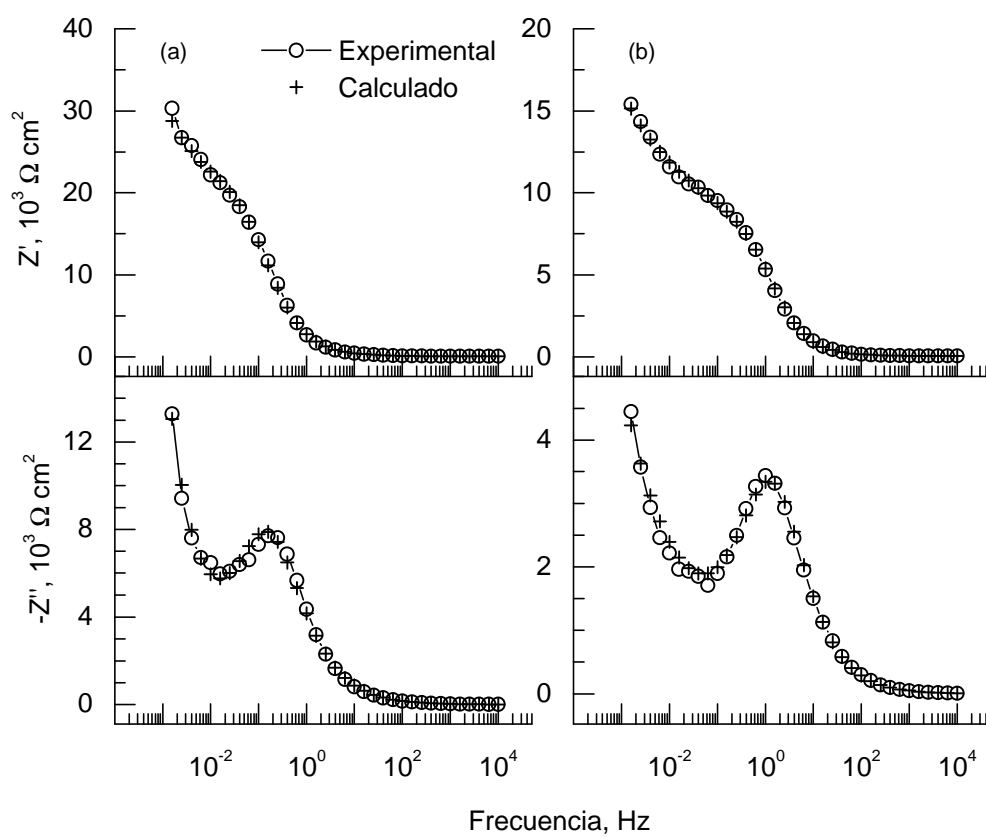


Figura B5. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata A de las Figuras 20a y 20b.

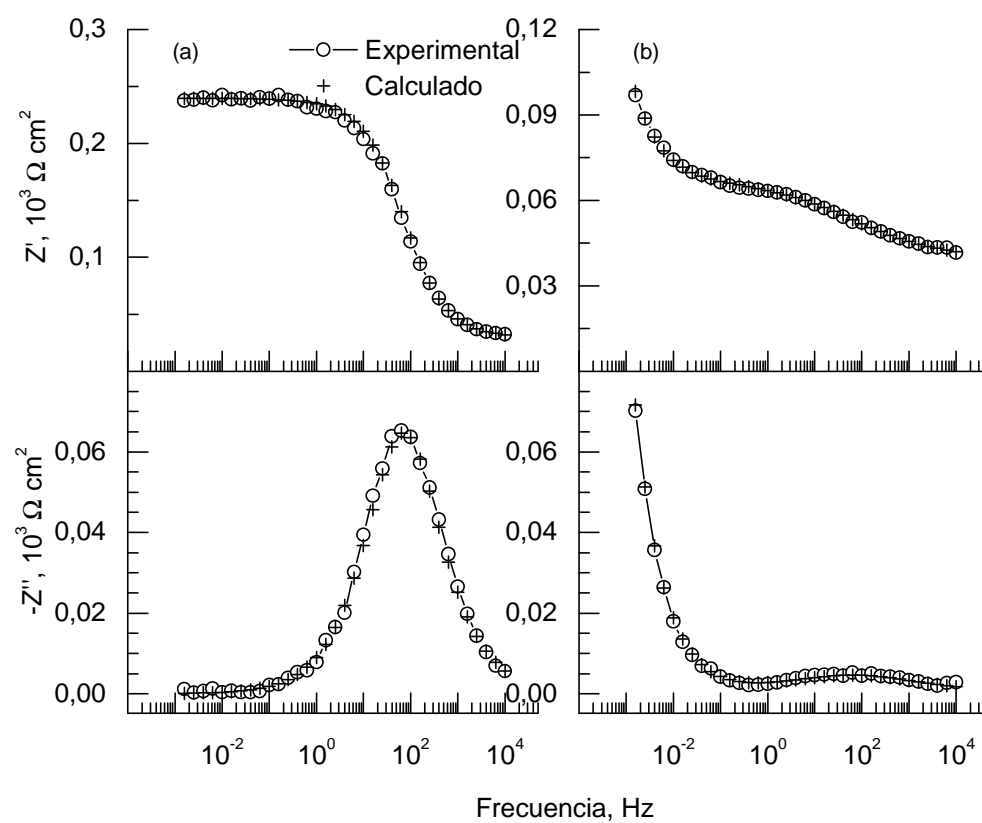


Figura B6. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata A de las Figuras 20c y 20d.

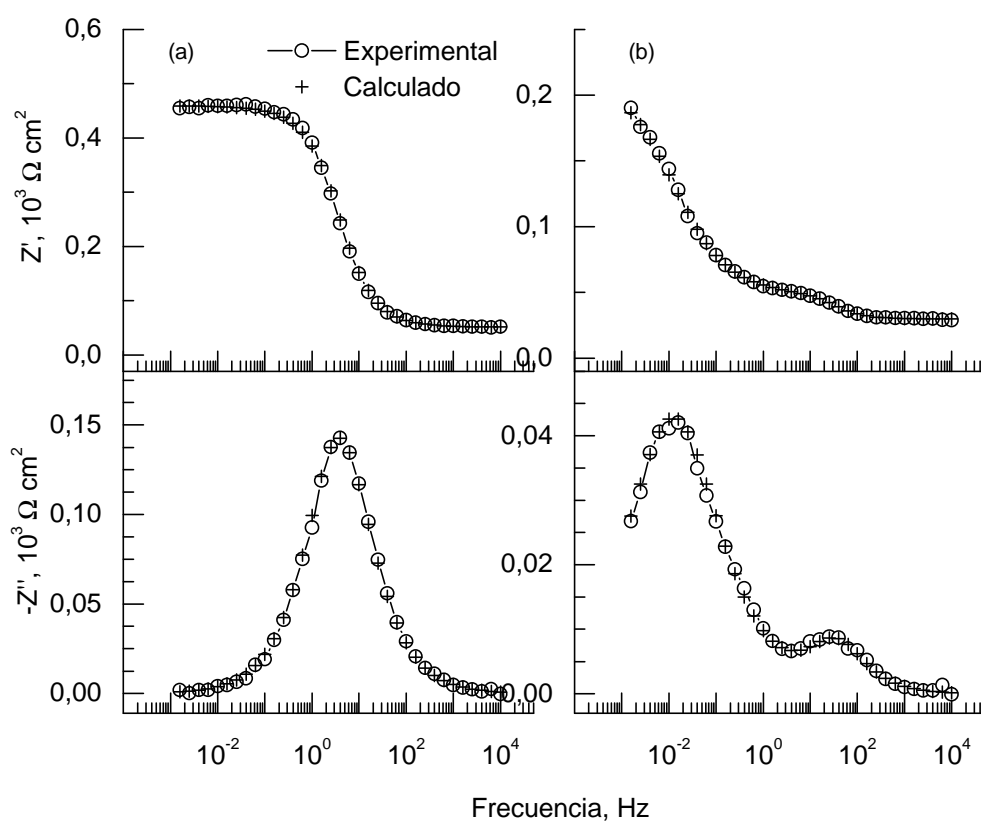


Figura B7. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata A de las Figuras 21a y 21b.

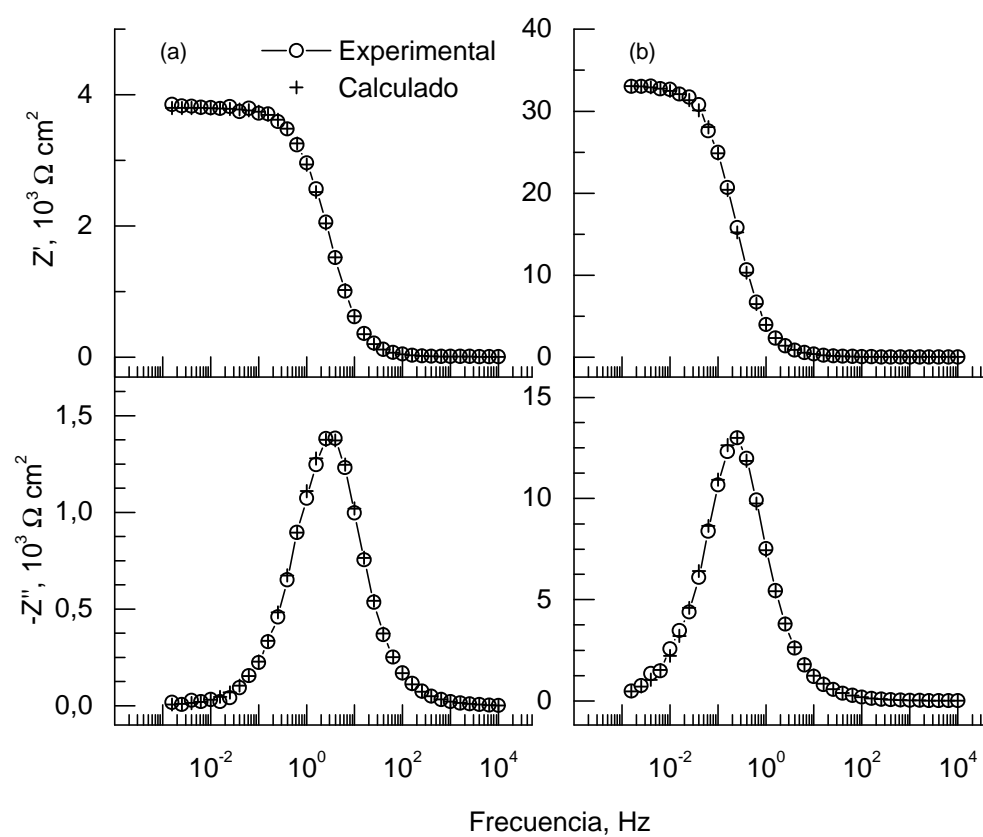


Figura B8. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata A de las Figuras 22a y 22b.

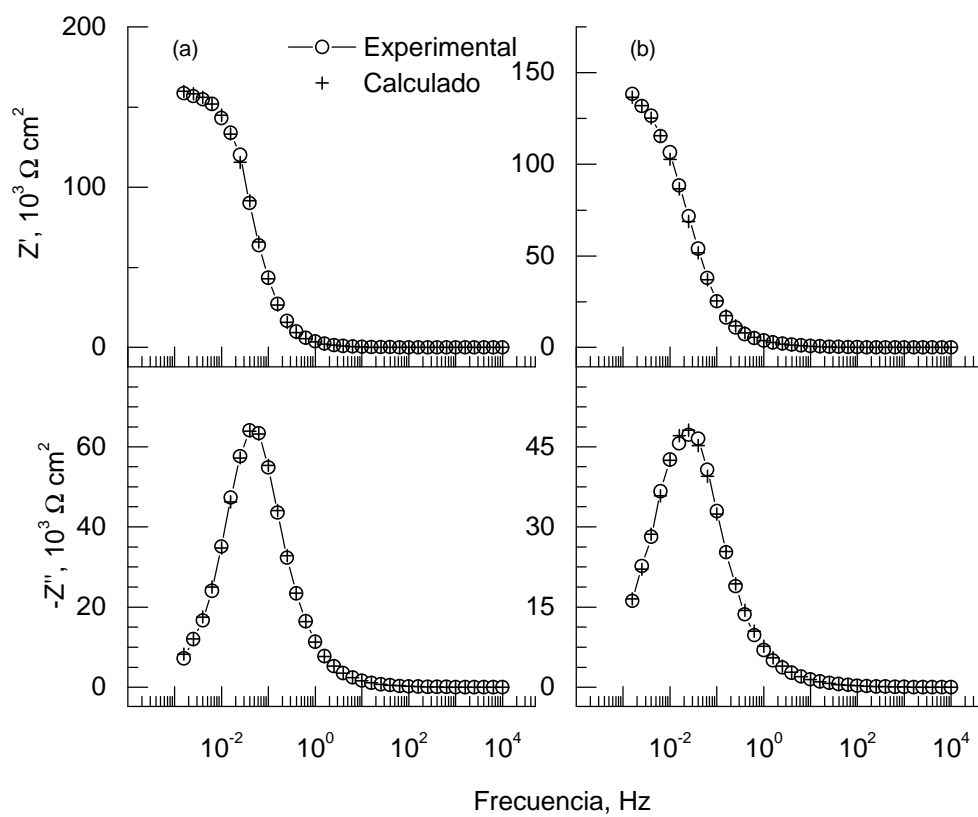


Figura B9. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata A de las Figuras 22c y 22d.

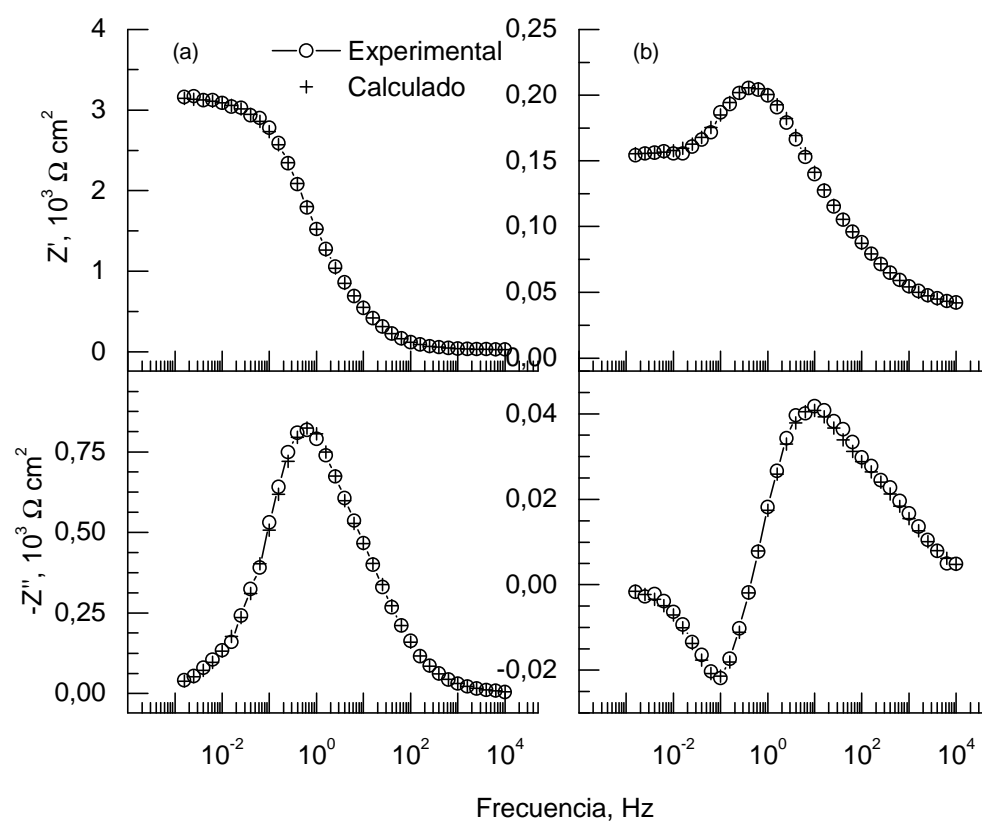


Figura B10. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata A de las Figuras 23a y 23b.

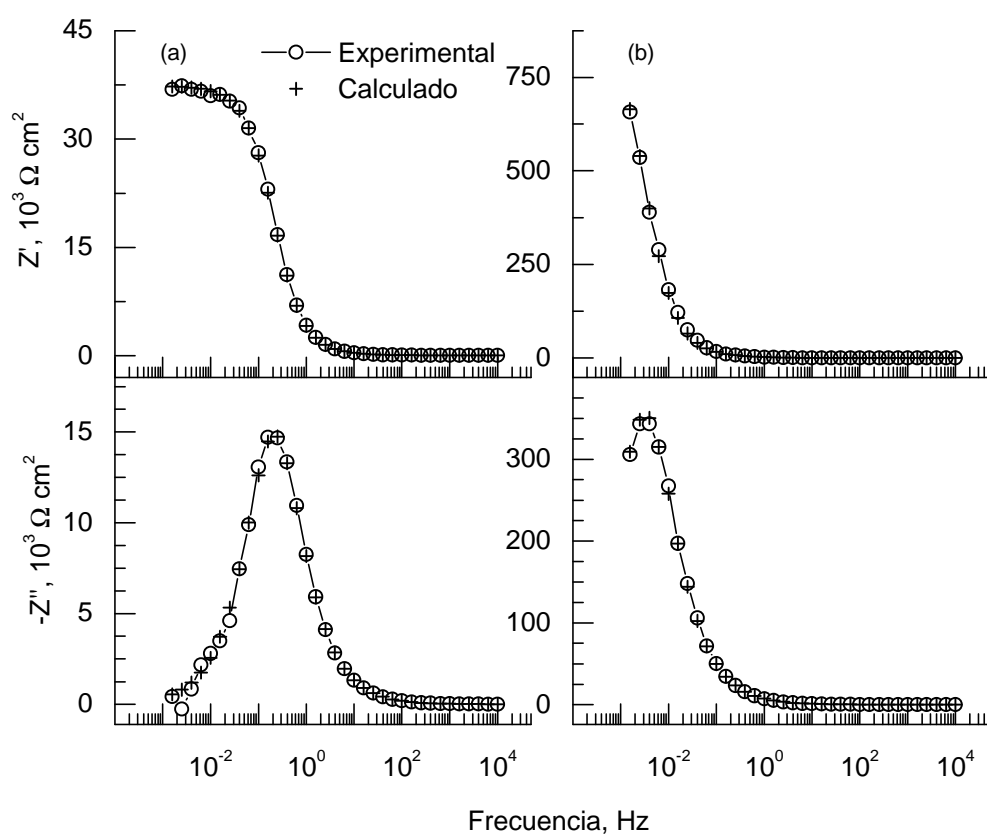


Figura B11. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata A de las Figuras 24a y 24b.

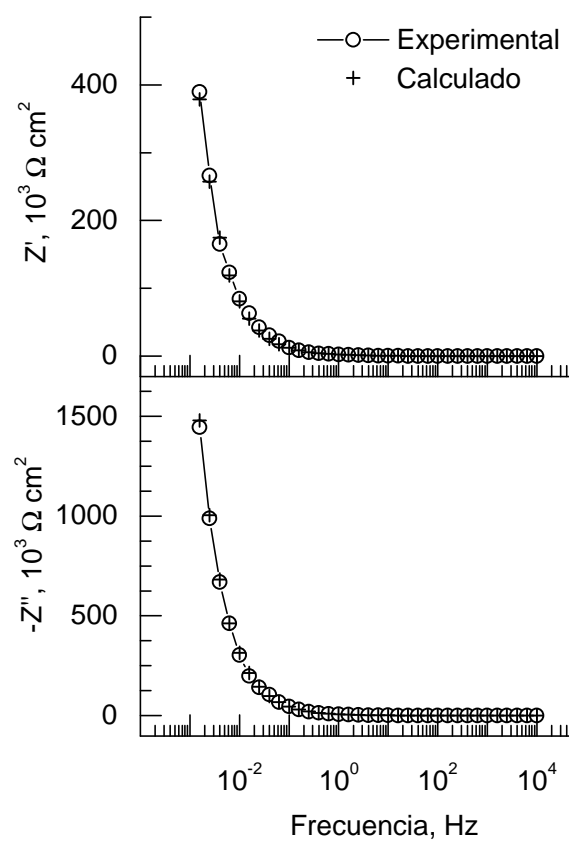


Figura B12. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata A de la Figura 24c.

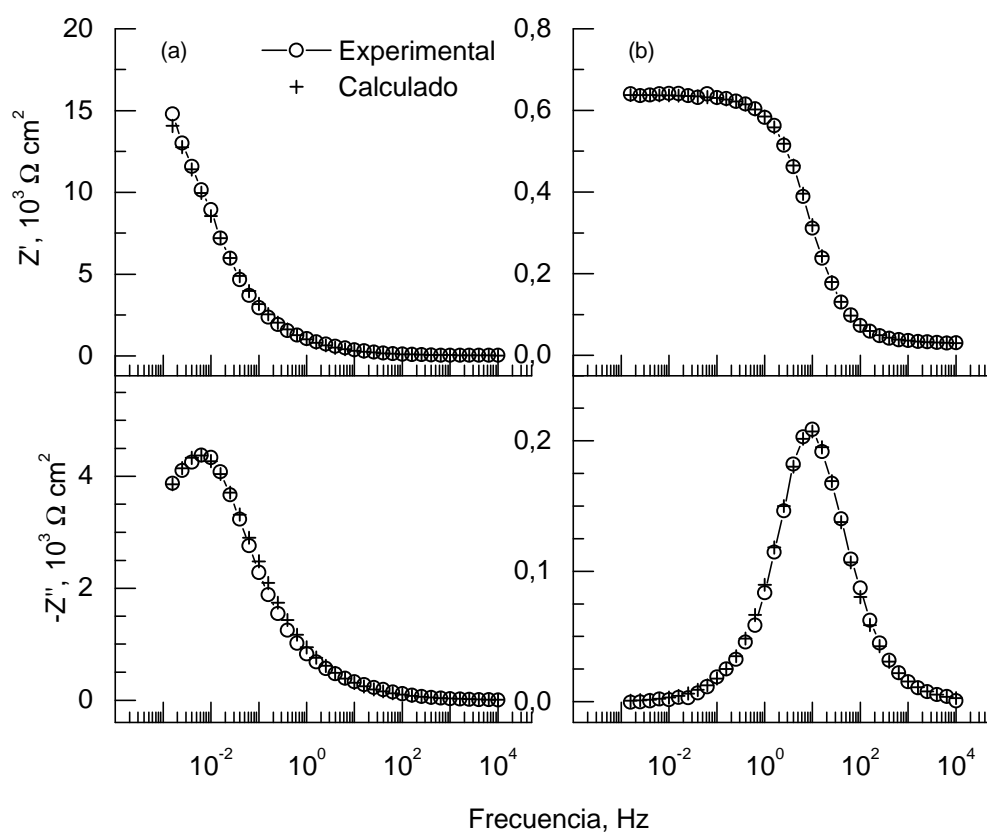


Figura B13. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata A de las Figuras 25a y 25b.

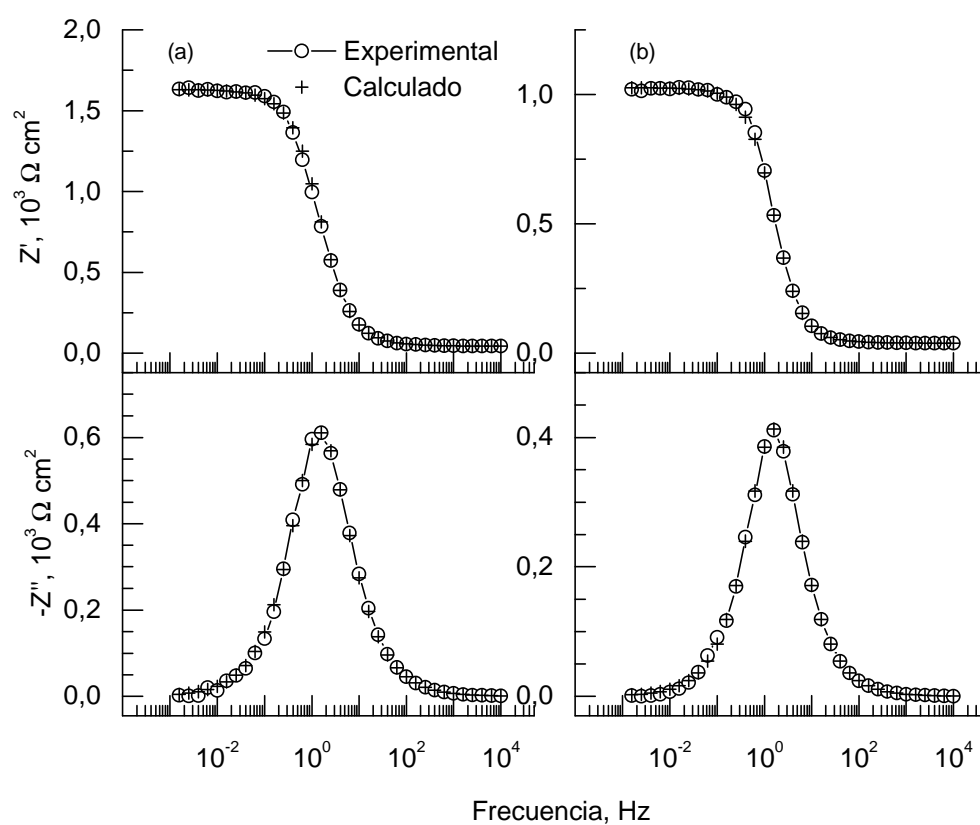


Figura B14. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata A de las Figuras 26a y 26b.

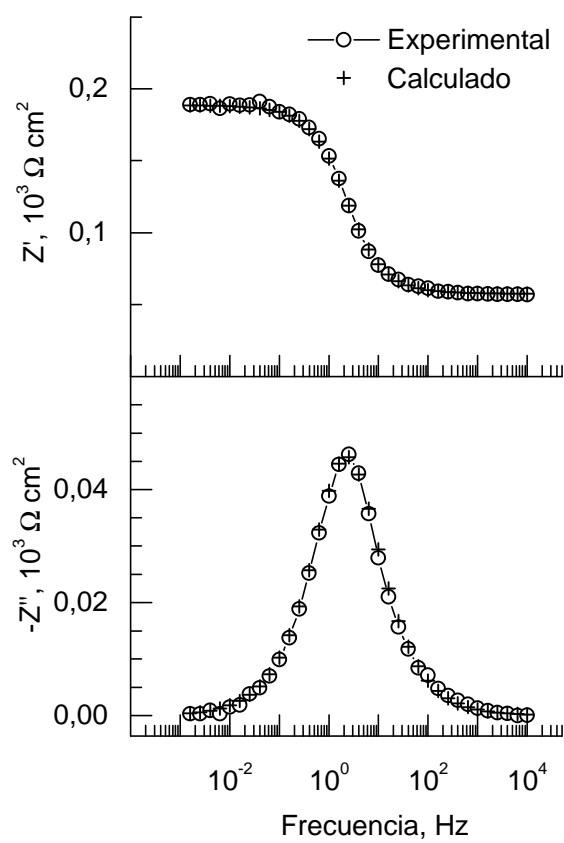


Figura B15. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la A sin cromo de la Figura 26c.

ANEXO C

ANEXO C

COMPARACIÓN DE MEDIDAS DE IMPEDANCIA OBTENIDAS EXPERIMENTALMENTE Y MEDIANTE CÁLCULO UTILIZANDO LAS RELACIONES DE KRAMERS-KRONIG (KK)

Las Figuras C1-C8 muestran los datos de las transformadas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$ en solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. Los datos transformados se refieren a las Figuras 49-52.

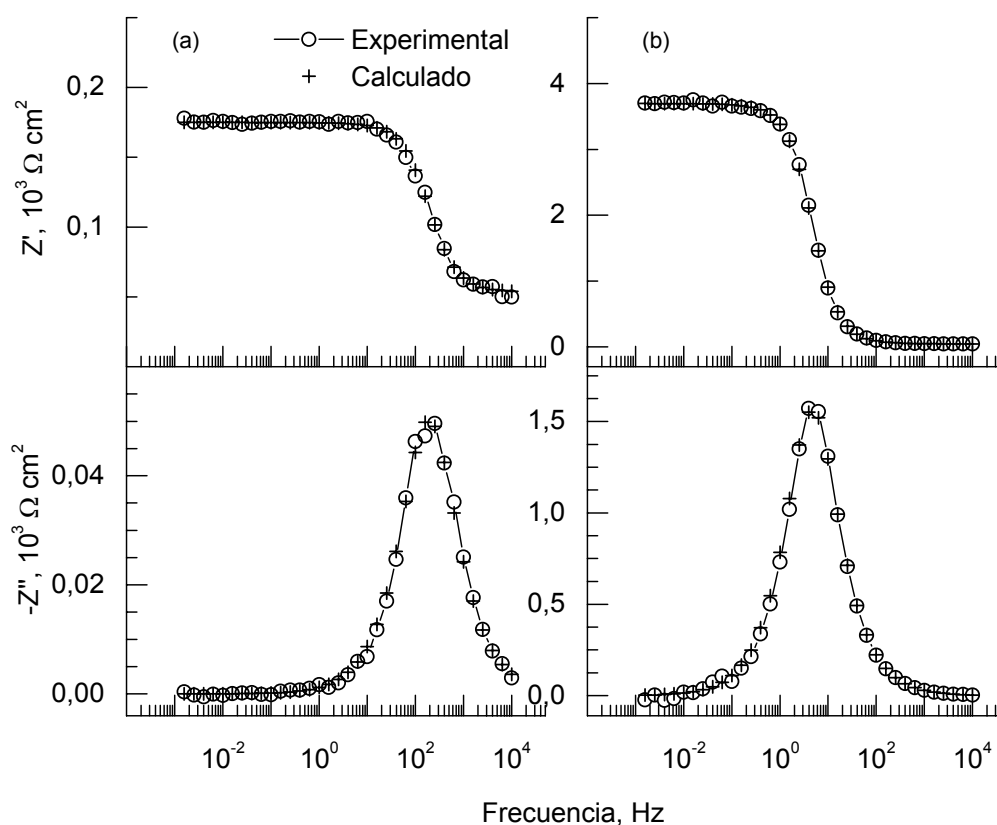


Figura C1. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio de las Figuras 49a y 49b.

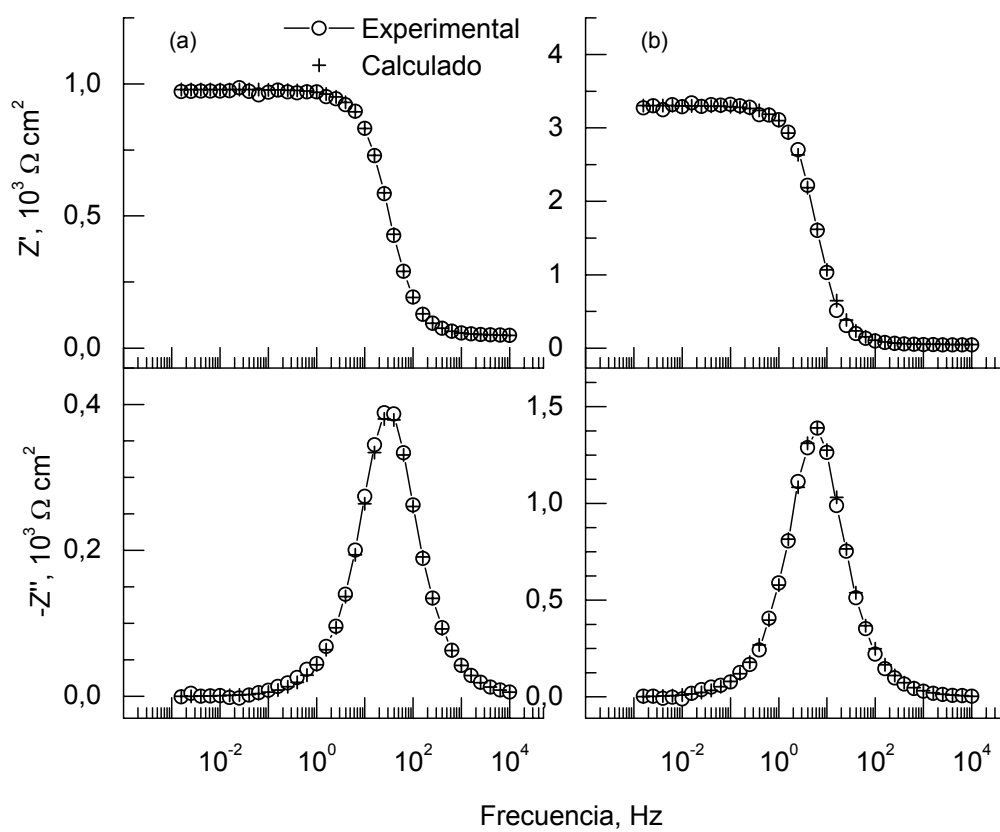


Figura C2. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio de las Figuras 49c y 49d.

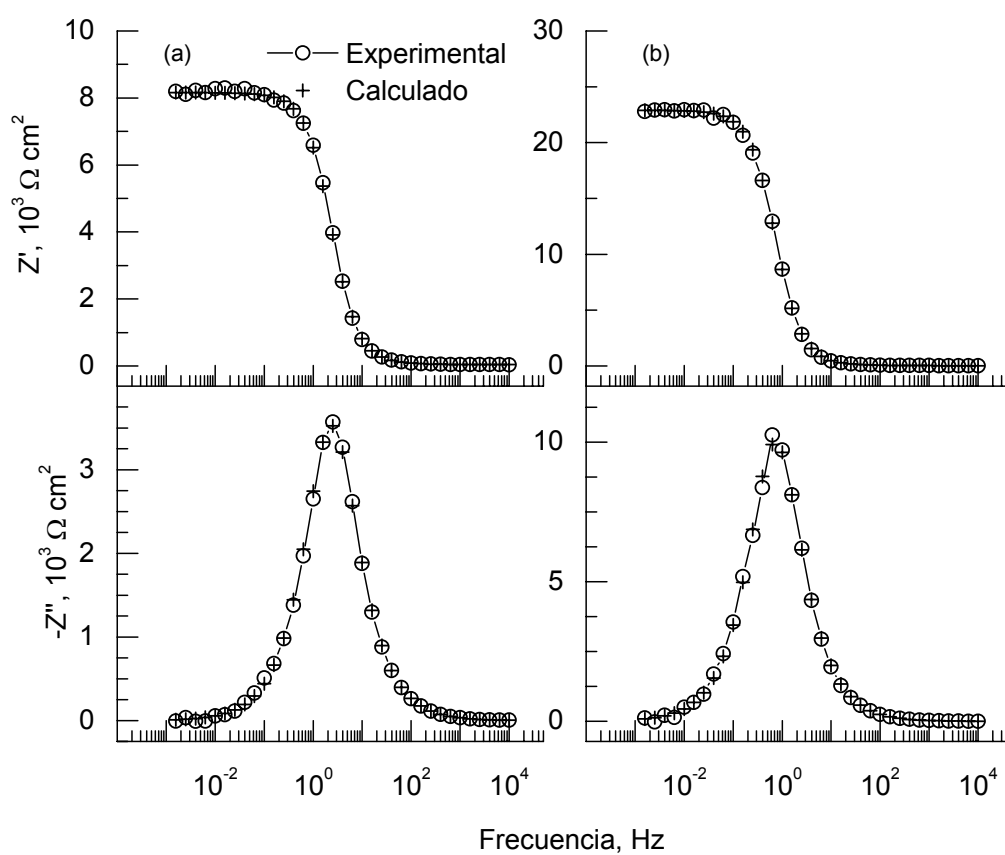


Figura C3. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio de las Figuras 50a y 50b.

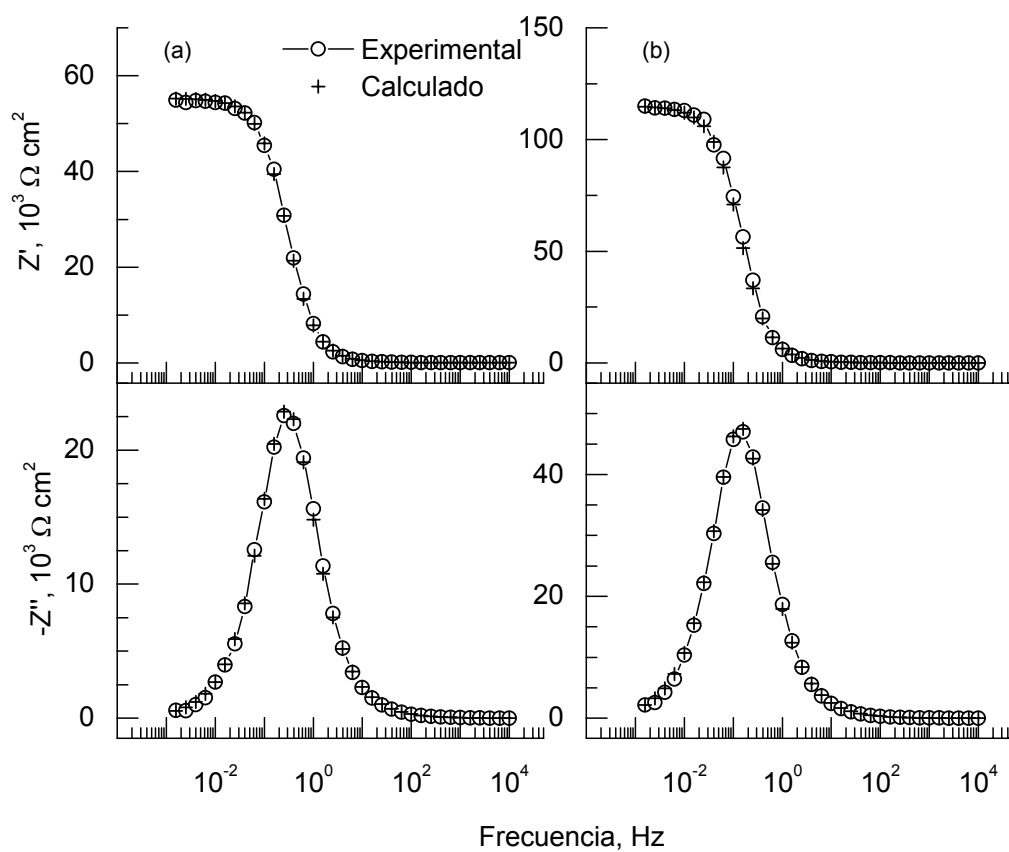


Figura C4. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio de las Figuras 50c y 50d.

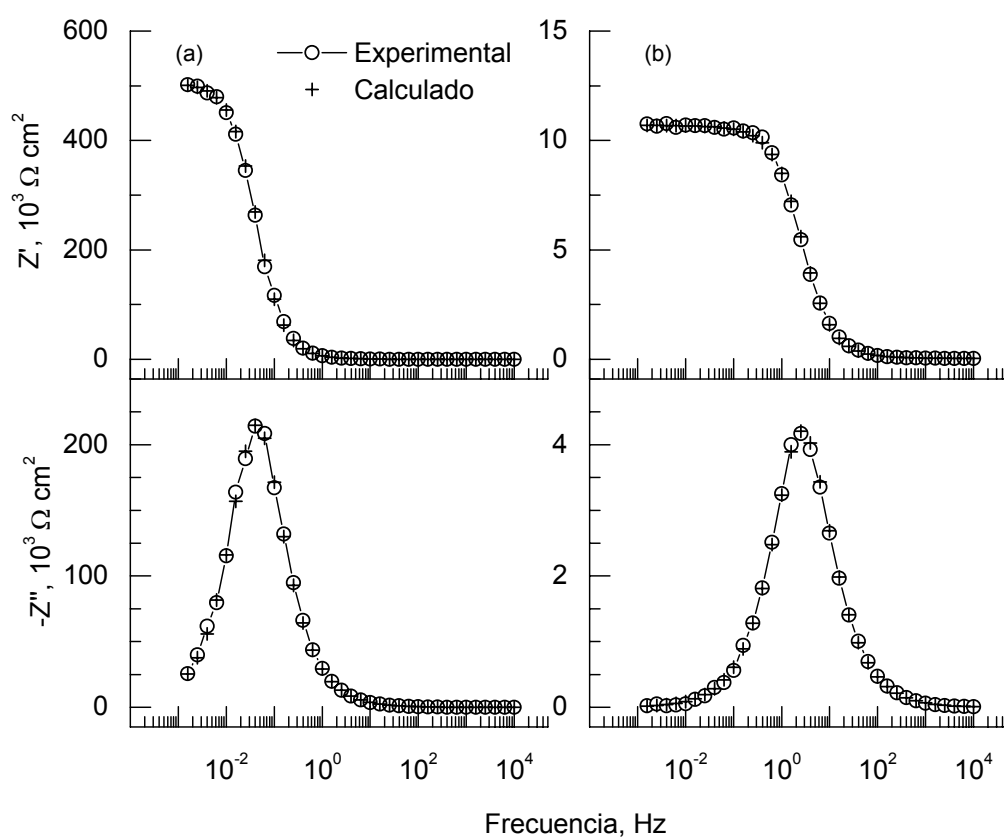


Figura C5. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio de las Figuras 51a y 51b.

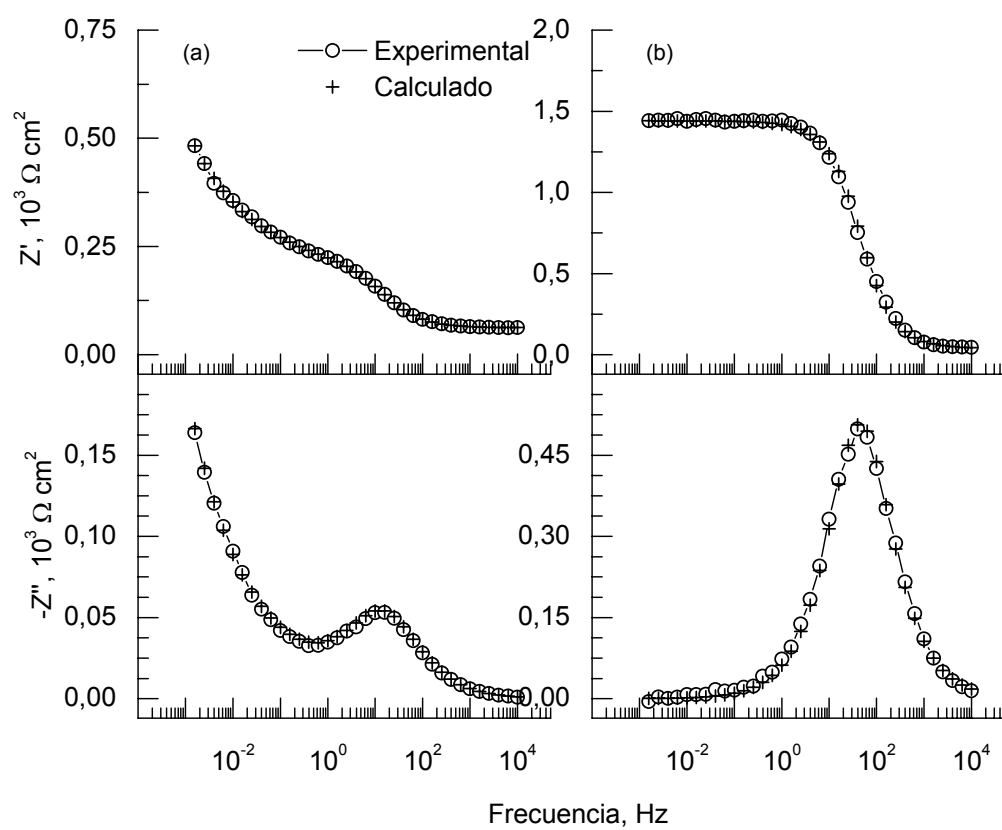


Figura C6. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio de las Figuras 51c y 51d.

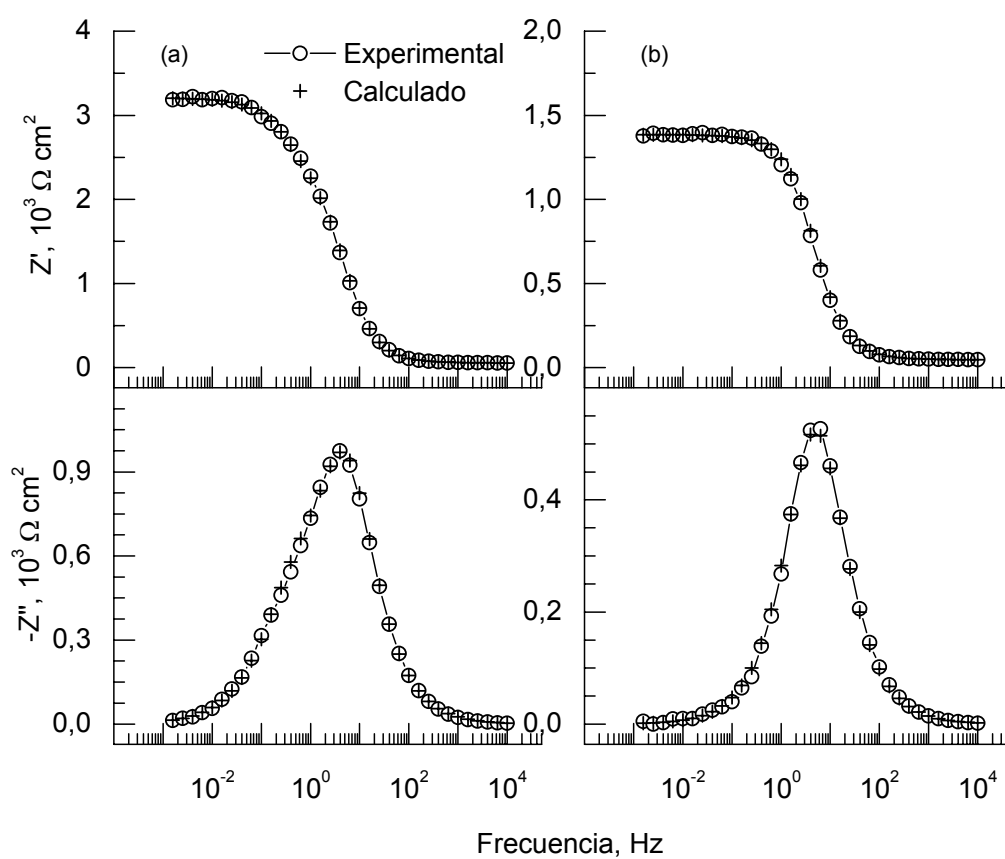


Figura C7. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio de las Figuras 52a y 52b.

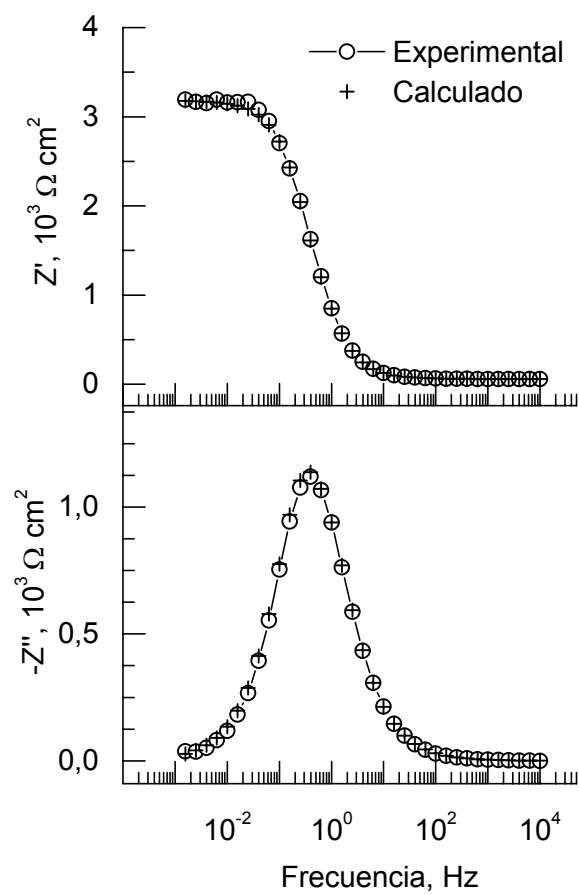


Figura C8. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con solución acuosa de nitrato de cerio de la Figura 52c.

ANEXO D

ANEXO D

COMPARACIÓN DE MEDIDAS DE IMPEDANCIA OBTENIDAS EXPERIMENTALMENTE Y MEDIANTE CÁLCULO UTILIZANDO LAS RELACIONES DE KRAMERS-KRONIG (KK)

Las Figuras D1-D12 muestran los datos de las transformadas de *Kramers-Kronig (KK)* de la hojalata pasivada con nitrato de cerio y 2-butoxietanol en solución tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a 25 °C de temperatura. Los datos transformados se refieren a las Figuras 68-74.

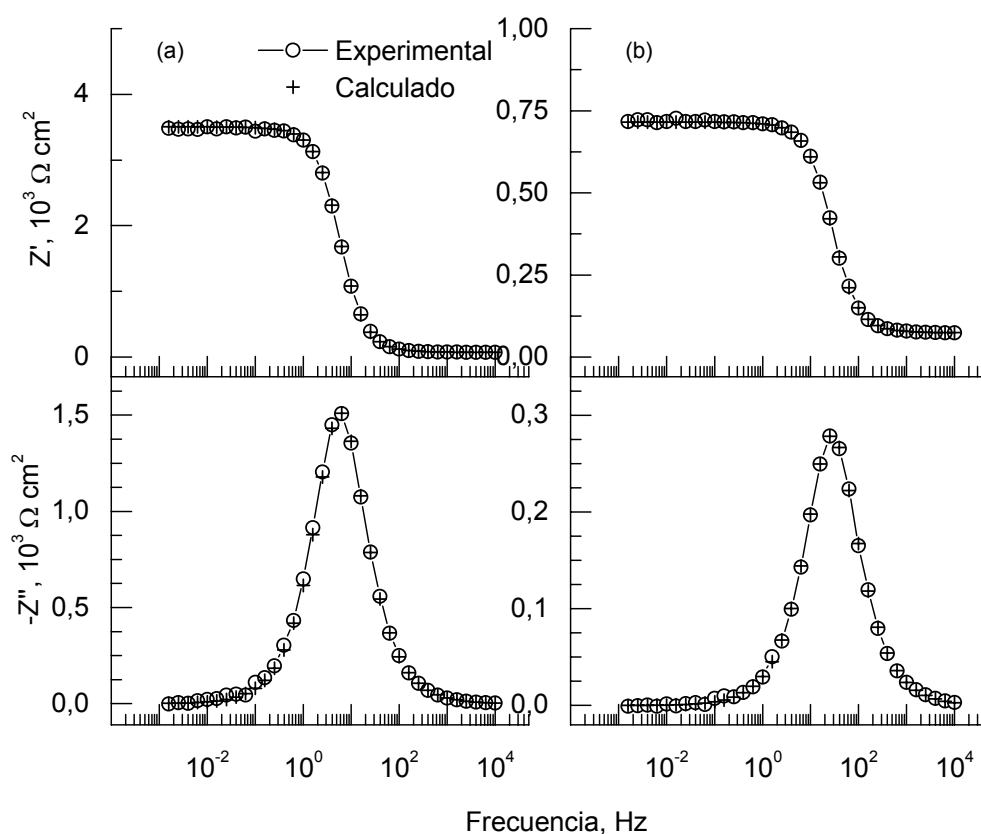


Figura D1. Diagramas de *Kramers-Kronig (KK)* de la hojalata pasivada con nitrato de cerio y 2-butoxietanol de las Figuras 68a y 68b.

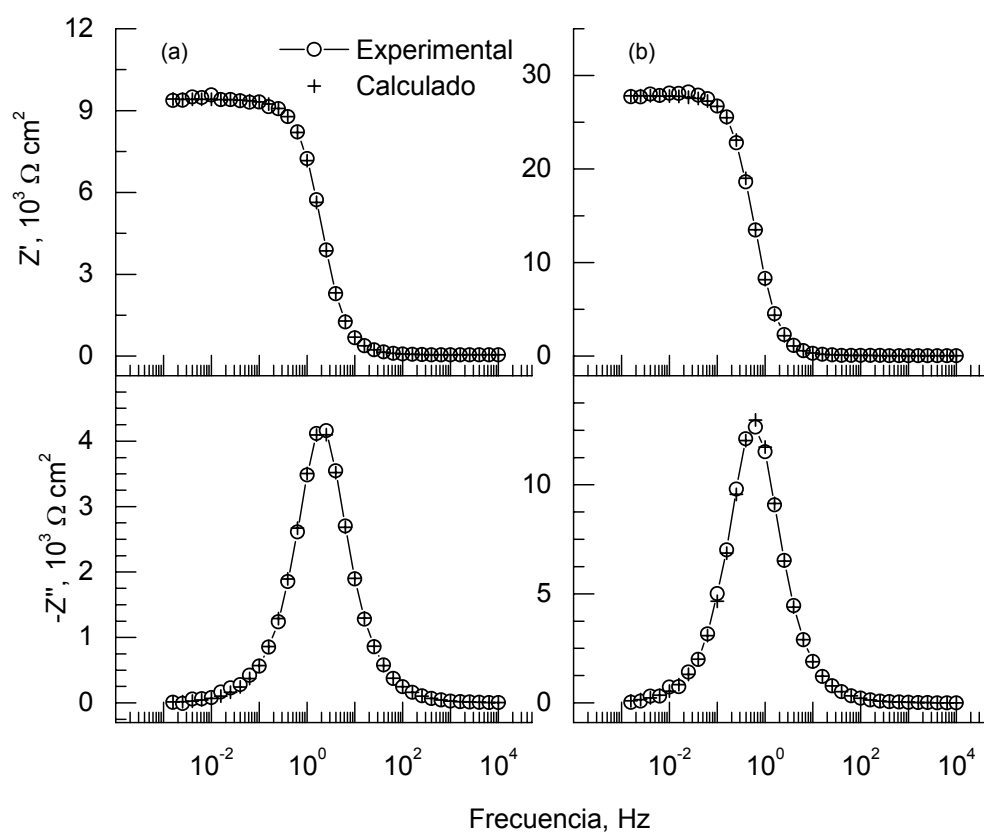


Figura D2. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con nitrato de cerio y 2-butoxietanol de las Figuras 68c y 68d.

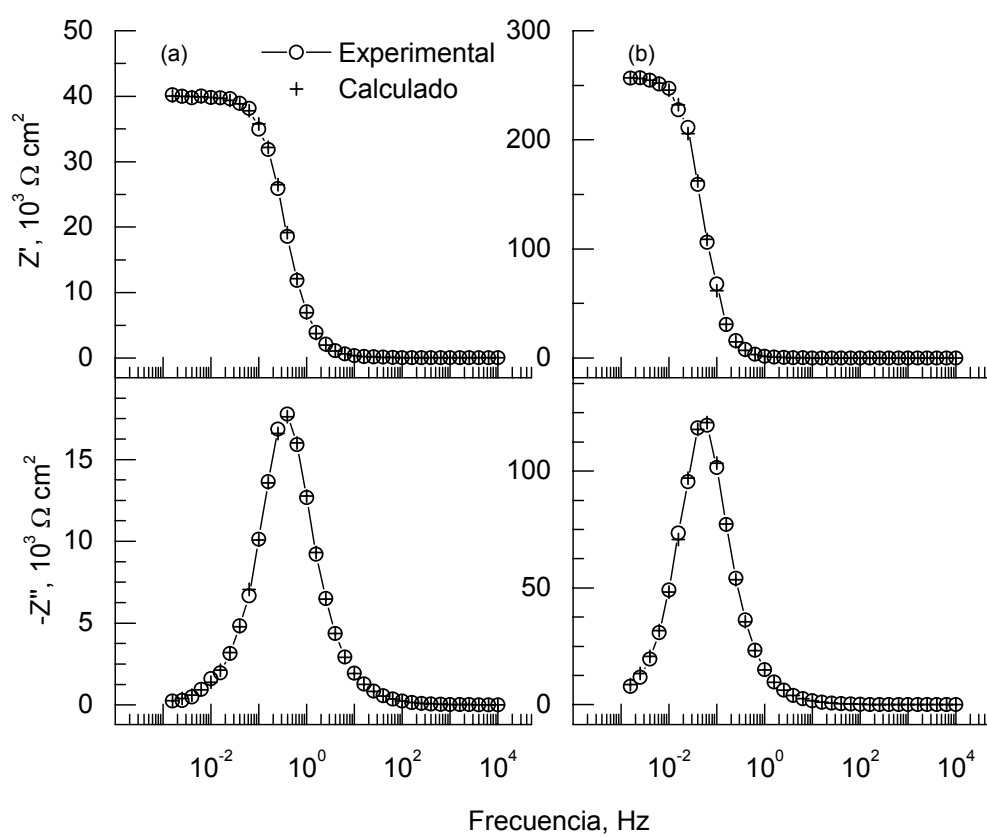


Figura D3. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con nitrato de cerio y 2-butoxietanol de las Figuras 69a y 69b.

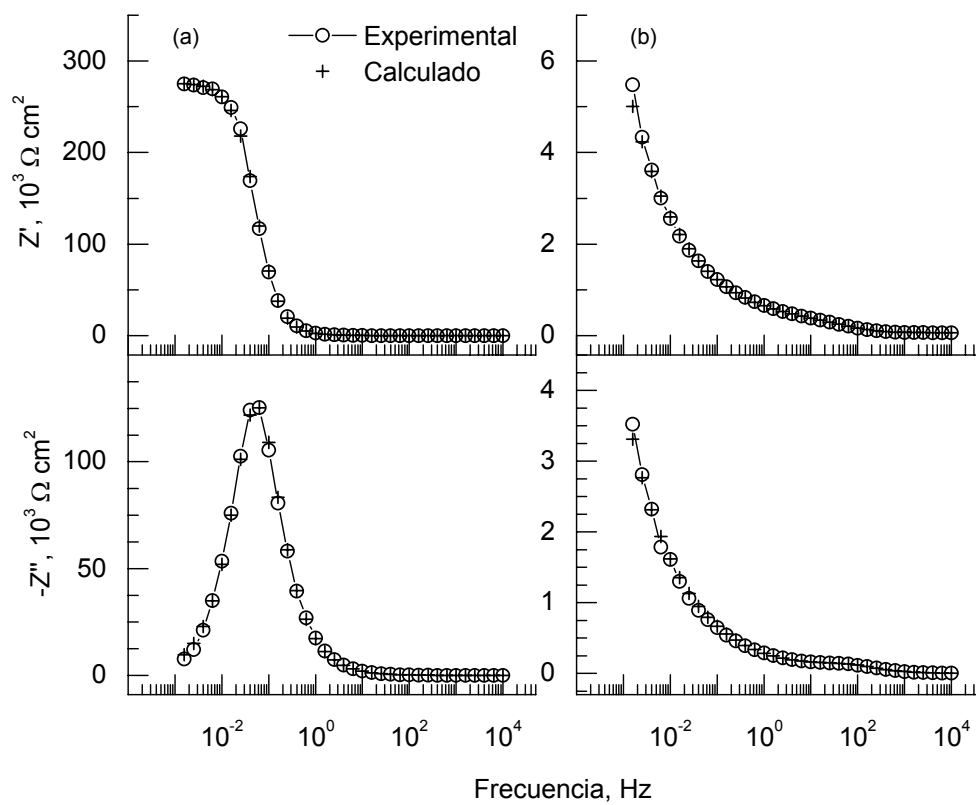


Figura D4. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con nitrato de cerio y 2-butoxietanol de las Figuras 69c y 69d.

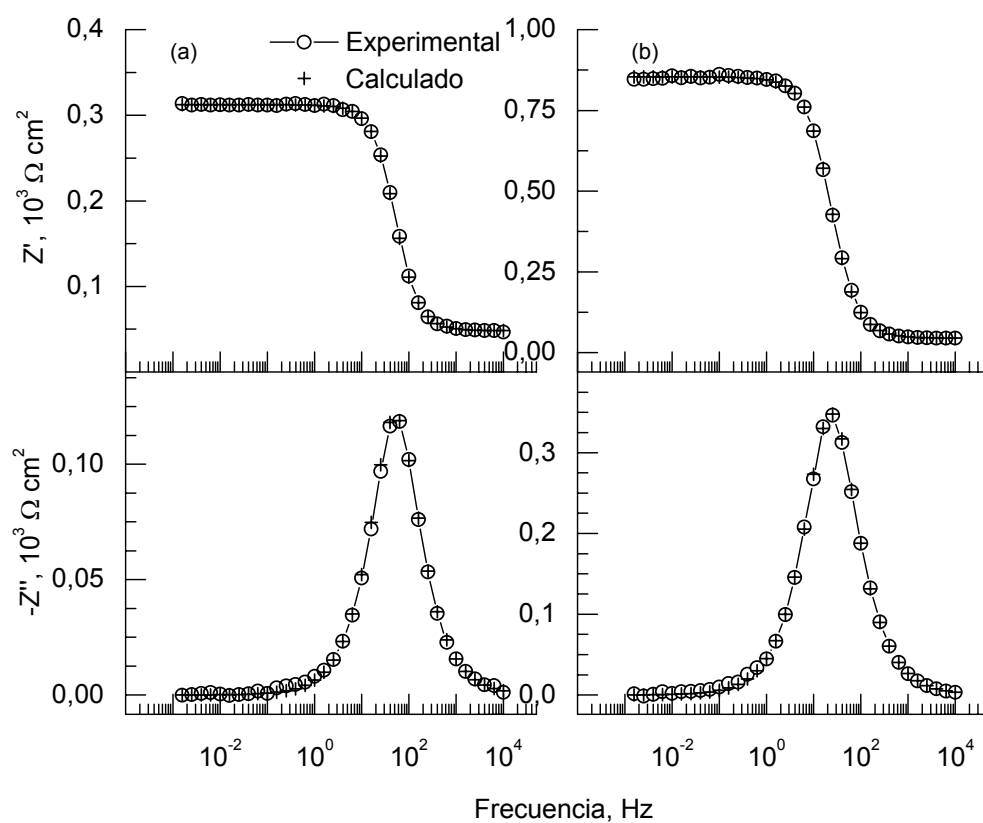


Figura D5. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con nitrato de cerio y 2-butoxietanol de las Figuras 70a y 70b.

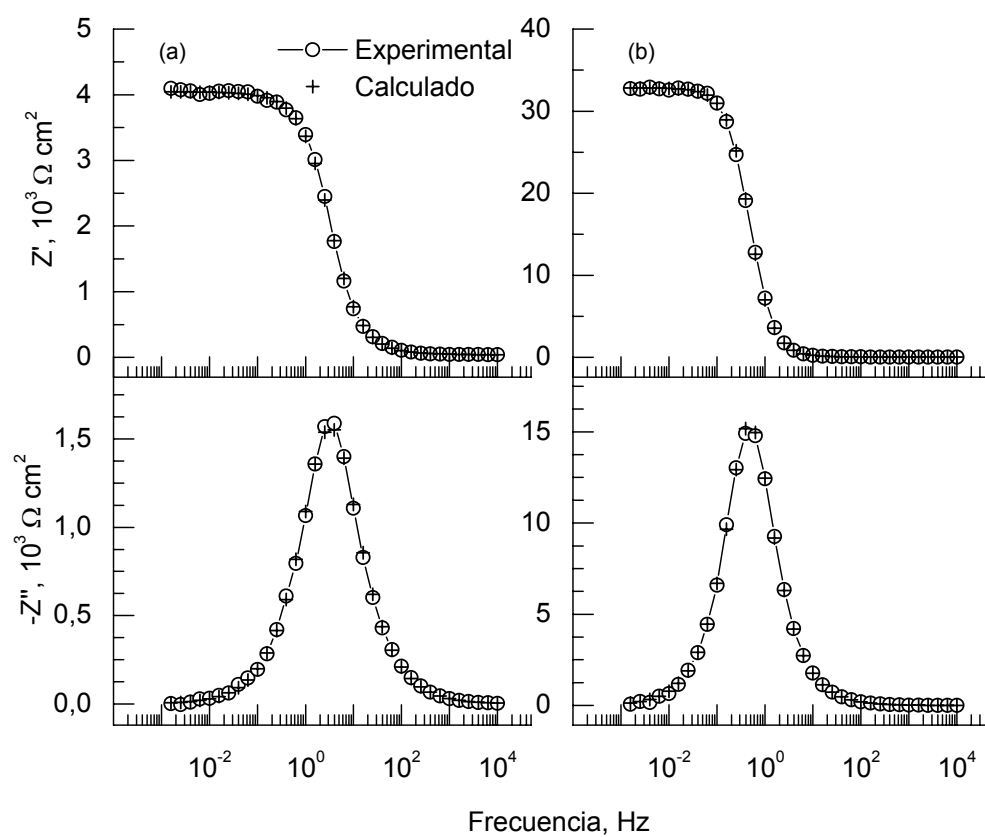


Figura D6. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con nitrato de cerio y 2-butoxietanol de las Figuras 70c y 70d.

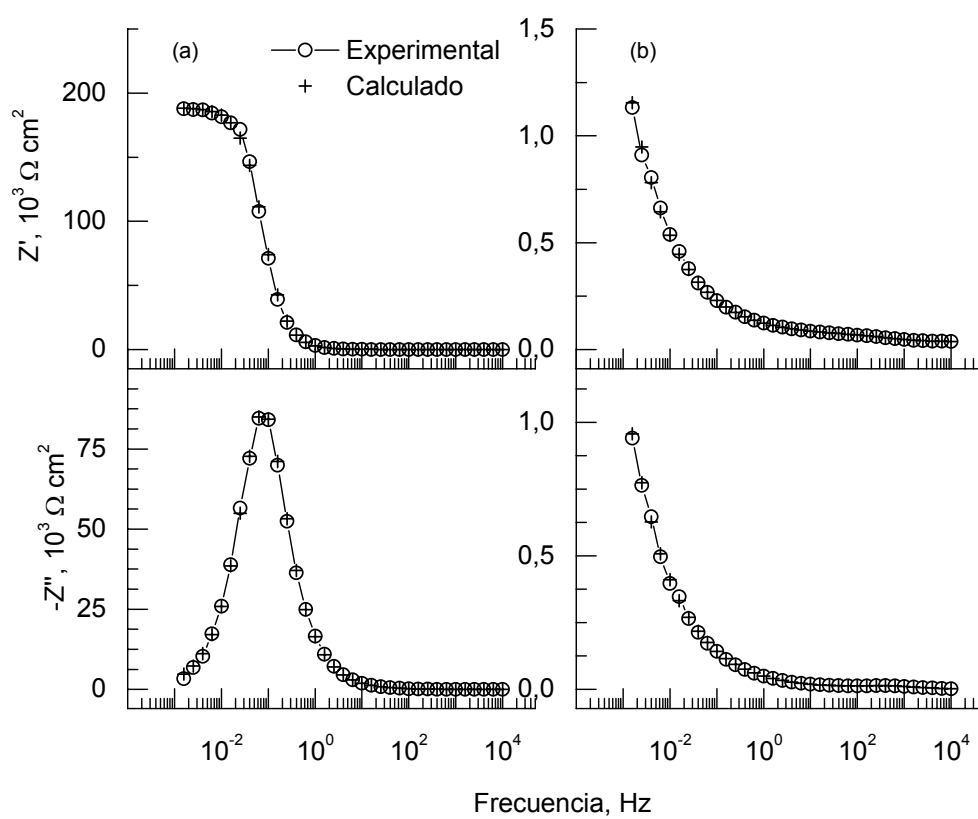


Figura D7. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con nitrato de cerio y 2-butoxietanol de las Figuras 71a y 71b.

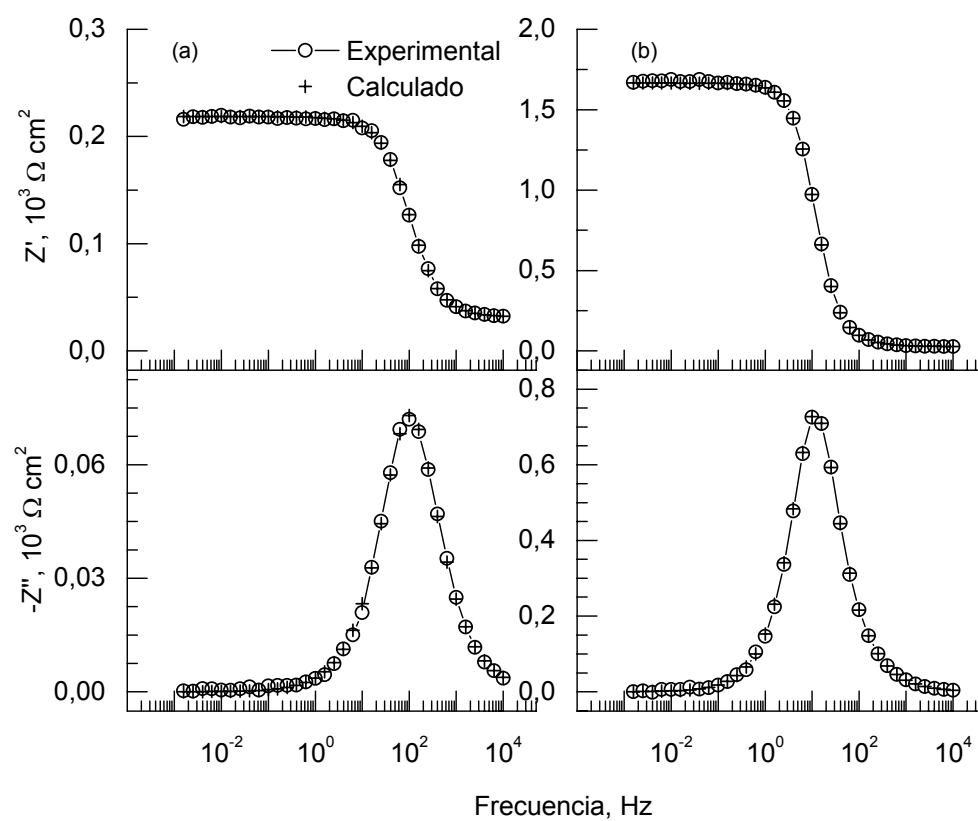


Figura D8. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con nitrato de cerio y 2-butoxietanol de las Figuras 72a y 72b.

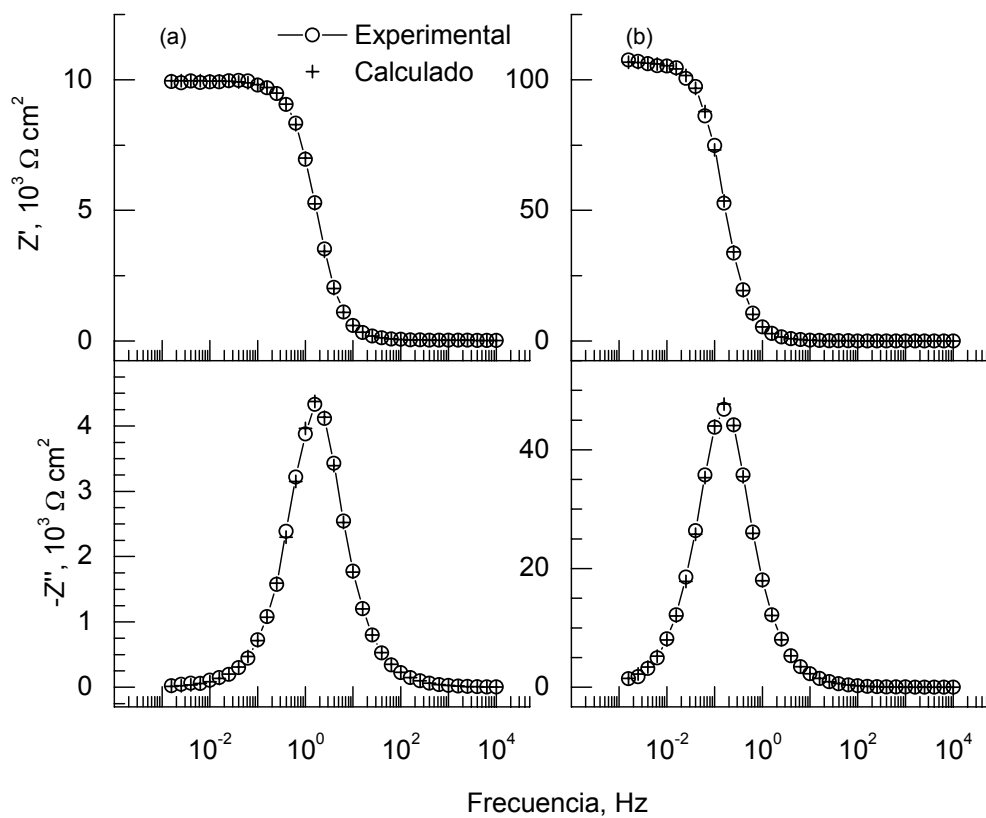


Figura D9. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con nitrato de cerio y 2-butoxi-etanol de las Figuras 72c y 72d.

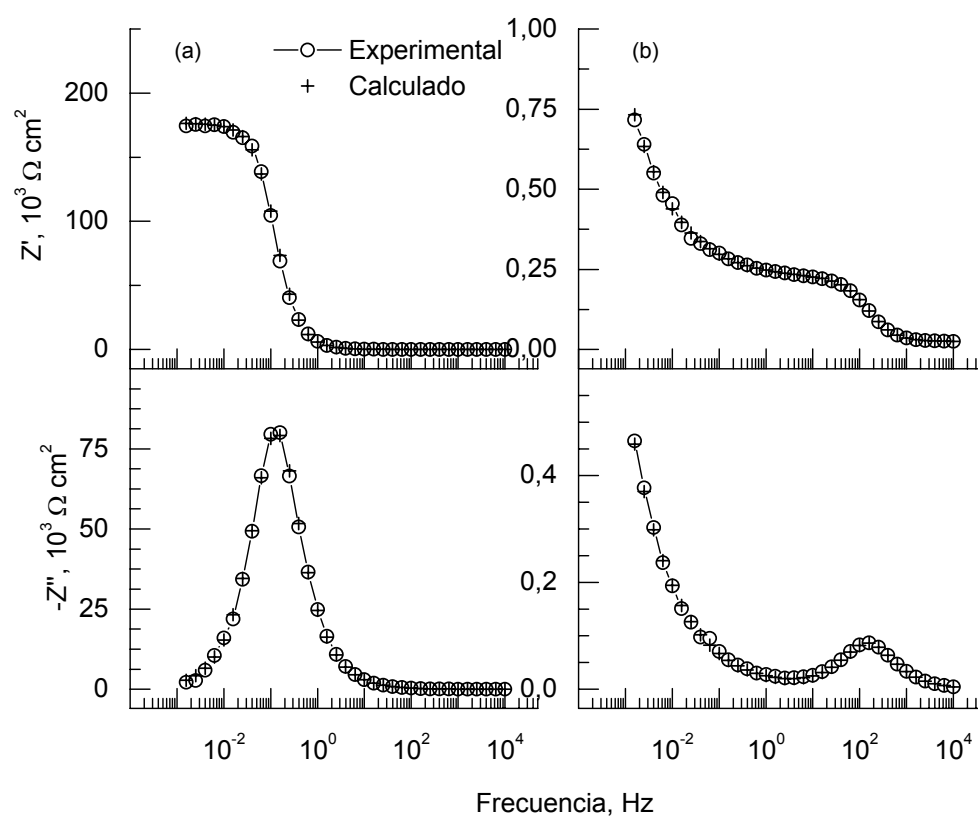


Figura D10. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con nitrato de cerio y 2-butoxietanol de las Figuras 73a y 73b.

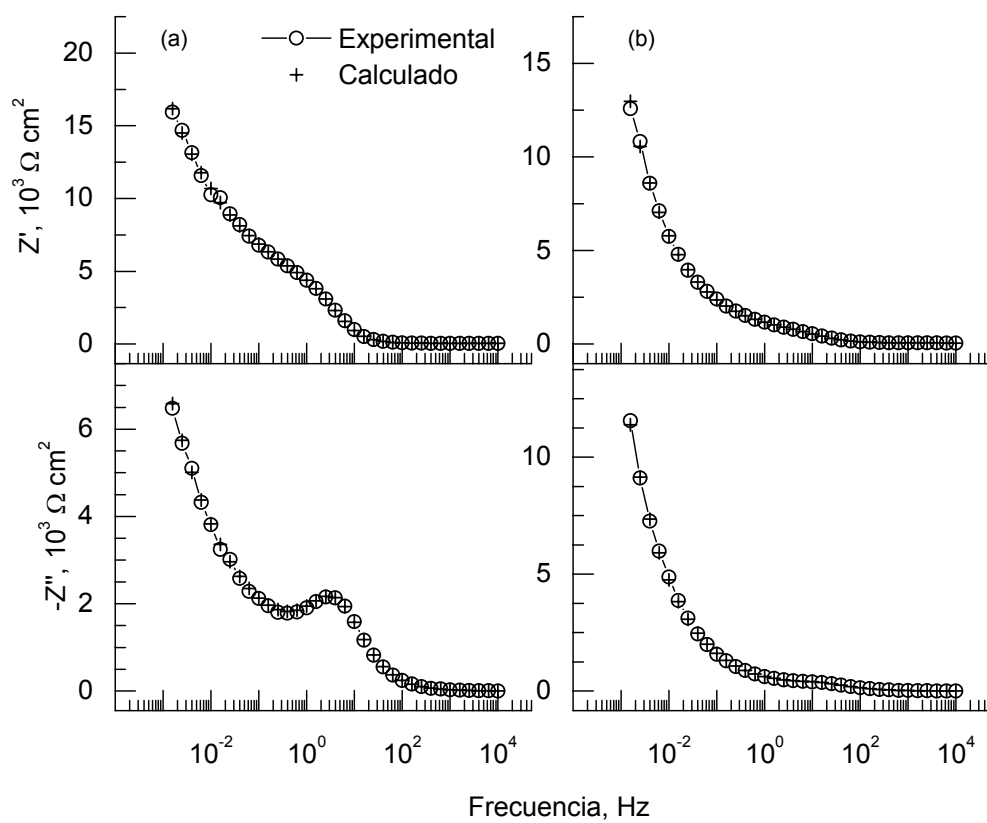


Figura D11. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con nitrato de cerio y 2-butoxietanol de las Figuras 74a y 74b.

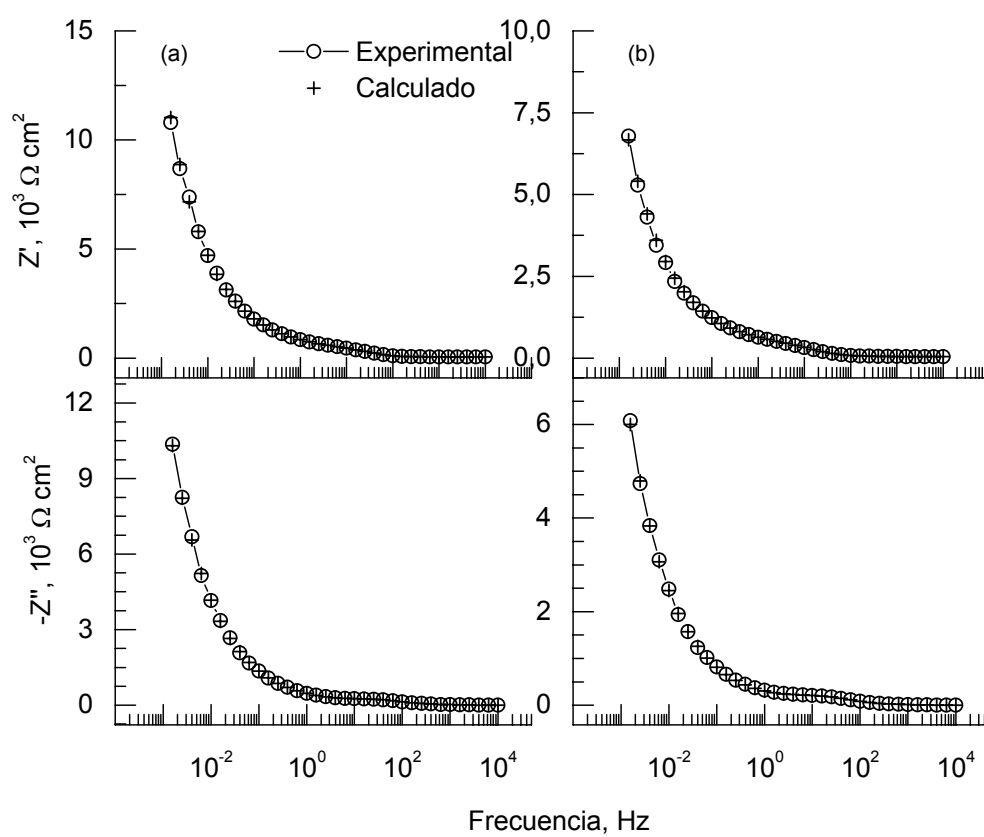


Figura D12. Diagramas de *Kramers-Kronig* (KK) de la hojalata pasivada con nitrato de cerio y 2-butoxietanol de las Figuras 74c y 74d.